

Messung von Überföhrungszahlen in wässrigen
und nichtwässrigen Elektrolytlösungen mit Hilfe von
 α - und schwachen β -Strahlern

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Jürgen Vehlow
aus Bütow/Pommern

1972
—

D 188



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553616_0049

Messung von Überföhrungszahlen in wässrigen
und nichtwässrigen Elektrolytlösungen mit Hilfe von
 α - und schwachen β -Strahlern

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Jürgen Vehlow
aus Bütow/Pommern



1. Gutachter: Prof. Dr. G. Marx
 2. Gutachter: Prof. Dr. W. Schulze
- Tag der mündlichen Prüfung: 8. 3. 1972

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

	<u>Seite</u>
0 Einleitung und Problemstellung	5
1 Einführung in die Theorie der Überföhrungszahlen	8
1.1 Die Ionenwanderung im elektrischen Feld	8
1.2 Die Überföhrungszahl	11
1.2.1 Die Hittorfsche Überföhrungszahl	11
1.2.2 Die Komponentenüberföhrungszahl	12
1.3 Die Methode der Grenzflächenwanderung	18
1.3.1 Das Prinzip	18
1.3.2 Der Selbststabilisierungseffekt	20
1.4 Die Konzentrationsabhängigkeit der Überföhrungszahlen	23
2 Entwicklung einer neuen Methode für α - und schwache β -Strahler	28
2.1 Bisherige Möglichkeiten der Grenzschnittverfolgung	28
2.2 Das Problem der Reichweiten bei schwachen β -Strahlern und α -Strahlern	29
2.3 Bau einer neuen Meßzelle	30
2.3.1 Wahl des Detektormaterials	30
2.3.2 Die Szintillationseigenschaften des Kunststoffszintillators NE 102 A	31
2.3.3 Guß der Apparatur und weitere Bearbeitung	36
2.4 Prüfung der Detektorzelle	41
2.4.1 Überprüfung der Szintillationseigenschaften	41
2.4.1.1 Charakteristiken der Detektorzelle mit verschiedenen Radioisotopen	41
2.4.1.2 Empfindlichkeit der Detektorzelle	42
2.4.1.3 Die Abhängigkeit des Verhältnisses Zählrate zu Nulleffekt von der Hochspannung	45
2.4.1.4 Abhängigkeit der Szintillationslichtausbeute von der maximalen Energie der β -Strahlung	47
2.4.2 Überprüfung der Ausblendeigenschaften	49
2.4.2.1 Simulation einer Grenzschnitt mit ^{45}Ca - und ^{210}Po -Lösungen	49

2.4.2.2	Die Ausblendeigenschaften der Detektorzelle bei wandernden Grenzschichten	54
3	Überführungsmessungen	56
3.1	Beschreibung der Meßanordnung	56
3.2	Die Eichung des Meßvolumens	58
3.2.1	Die Methode der Eichung	58
3.2.2	Herstellung der Lösungen	59
3.2.3	Durchführung und Auswertung der Eichmessungen	63
3.2.4	Ergebnisse der Volumeneichung	66
3.3	Überprüfung der Methode an CaCl_2	66
3.3.1	Herstellung der Lösungen	66
3.3.2	Durchführung und Ergebnisse der $^{45}\text{CaCl}_2$ -Messungen	71
3.4	Das System $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ J in n-Butanol	72
3.4.1	Auswahl des Systems	72
3.4.2	Herstellung der Lösungen	73
3.4.3	Durchführung und Auswertung der Messungen	76
3.4.4	Zusammenstellung und Diskussion der Ergebnisse	77
3.4.4.1	Die Meßergebnisse und ihre Extrapolation auf die Einzelionenleitfähigkeiten	77
3.4.4.2	Vergleich der Einzelionenleitfähigkeiten mit Literaturwerten	85
3.4.4.3	Die Solvatation des $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ - und des J^- -Ions in n-Butanol	87
4	Zusammenfassung	91

Tabelle der verwendeten Symbole

a	absolutes Glied der Geradengleichung
A	Kationenkomponente
A	Aktivität
A	Koeffizient der Birkschen Gleichung
b	Anstieg in der Geradengleichung
B	Aufbaufaktor
c	Äquivalentkonzentration
C	Kationenkomponente
d	Dichte
d*	Flächengewicht
DL	Dosisleistung
e ₀	Elementarladung
E	elektrische Feldstärke
E	Strahlungsenergie
f _A	Schwächungsfaktor
f _G	Geometriefaktor
f _{RS}	Rückstreuungsfaktor
f _{SA}	Selbstabsorptionsfaktor
F	Faradaysche Konstante
i	Summationsindex
i	Teilchenart
i	Stromdichte
I	Stromstärke
I	Dosiskonstante
j	Ionensorte
k	Solvathülleneinheiten
k _j	Proportionalitätsfaktor
K	Kraft
k.B	Koeffizient der Birkschen Gleichung
l	Schichtdicke
l _j	Ionenleitfähigkeit
l _{j,0}	Einzelionenleitfähigkeit
m	Molarität
m	Masse

M	Molekulargewicht
m_L	Anstieg der Longworth-Geraden
m_L^*	Anstieg der modifizierten Longworth-Geraden
n	Konzentrationsmaß val . l^{-1}
n	Molzahl
n	Zahl von verwendeten Punkten in der Ausgleichsrechnung
N	Anzahl
1N	Teilchenanzahl pro Volumeneinheit
N_i	Impulsrate
$n_{R,i}$	Äquivalente von R in einem Mol der Teilchenart i
$n_{R,i}^*$	Mole von R in einem Mol der Teilchenart i
g	Fläche
Q	Ladungsmenge
r	Abstand
R	Komponente
R	Reichweite von Strahlung
R	Zählrate
R_o	Nulleffekt
R_j	Reibungskraft
r_j	wahrer Ionenradius
r_k	Kristallradius
r_s	Salvationsradius
s	Weg
S	Aktivitätskonzentration
S	Szintillationslichtausbeute
t	Zeit
t_D	Durchgangszeit
t_M	Meßzeit
T	Komponentenüberföhrungszahl
T_b	beobachtete Komponentenüberföhrungszahl
t_j	Hittorfsche Überföhrungszahl
T_k	korrigierte Überföhrungszahl
$T_{L,j}$	Longworth-Überföhrungszahl
$T_{L,j}^*$	modifizierte Longworth-Gerade

u	ungeladenes Teilchen
U	Spannung
U_E	Einsatzspannung
u_j	Ionenbeweglichkeit
V	Volumen
V^*	beobachtetes Volumen
v_g	Geschwindigkeit einer Grenzschicht
v_j	Ionengeschwindigkeit
w_i	Gewichte in der Ausgleichsrechnung
x	unabhängige Variable
x	Weg in der Birkschen Gleichung
y	abhängige Variable
z_j	elektrochemische Valenz
Z_s	Solvatationszahl
α	Index für die α -Strahlung
α	Relaxationsterm in der Debye-Hückel-Onsager-Gleichung
β	Index für die β -Strahlung
β	kataphoretischer Term in der Debye-Hückel-Onsager-Gleichung
γ	Index für die γ -Strahlung
ϵ	relative Dielektrizitätskonstante
ϵ	Ansprechwahrscheinlichkeit
η	Wirkungsgrad
η_v	Viskosität
α	Dissoziationsgrad
κ	spezifische Leitfähigkeit
λ	Zerfallskonstante
Λ	Äquivalentleitfähigkeit
μ	linearer Schwächungskoeffizient
μ^*	Massenschwächungskoeffizient
σ	Wirkungsquerschnitt
ϕ	Neutronenflußdichte
o	Index für vollständige Dissoziation

0 Einleitung und Problemstellung

Seit einem Jahrhundert, seit Hittorf, nimmt die Erforschung der Elektrolytlösungen einen festen und wichtigen Platz in der Elektrochemie ein. Dabei geht es nicht allein um theoretische Erkenntnisse, sondern natürlich auch in immer stärkerem Maße um die Ausarbeitung neuer und die Optimierung schon bekannter Anwendungsmöglichkeiten, z.B. für Analysenmethoden, wie Konduktometrie, Amperometrie, Voltametrie oder Polarographie zur quantitativen Analyse oder Ionophorese, Elektrophorese und Gegenstromelektrolyse als Separierungsmöglichkeiten für sonst kaum zu trennende Gemische wie etwa Eiweißstoffe.

Alle diese Verfahren lassen sich nur dann sinnvoll einsetzen, wenn man eine Theorie besitzt, die in der Lage ist, alle auftretenden Phänomene qualitativ zu erklären und quantitativ vorherzusagen.

Das große Problem auf diesem Wege zu einer solchen Theorie ist die Kenntnis der Wechselwirkung zwischen dem gelösten Elektrolyten und seinem Lösungsmittel. Aus diesem Grunde werden überall nach den verschiedenen Methoden Aktivitätskoeffizienten bestimmt, Diffusionsmessungen durchgeführt und Solvatationszahlen ermittelt.

Eine der wesentlichsten Größen zur Durchdringung und Prüfung der auf diesem Gebiet existierenden Theorien ist die Einzelionenleitfähigkeit. Aber nicht allein ihr numerischer Wert ist wichtig, noch größeres theoretisches Interesse hat die Konzentrationsabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit.

Zwar kann man unter verschiedenen Voraussetzungen (z.B. Gültigkeit der Waldenschen Regel für ein sehr großes Ion oder Aufteilung der Äquivalentleitfähigkeit in zwei gleich große Anteile für zwei sehr große Ionen mit annähernd gleichen Ionenradien) angenäherte Zahlenwerte für die Einzelionenleitfähigkeit erhal-

ten (41-50), doch ist es ganz unbezweifelbar, daß ein Konzentrationsverlauf nur durch zusätzliche und sehr aufwendige Überführungsmessungen erhalten werden kann.

Diese Messungen lassen sich in wäßrigen Lösungen noch zufriedenstellend durchführen, wie das umfangreiche Zahlenmaterial zeigt, das vor allem durch die Arbeiten von Mac Innes, Longsworth, Gordon und Spiro angesammelt wurde (1-4, 28, 31, 33, 58, 66-69). Aber in nichtwäßrigen Lösungen, vor allem bei geringen Dielektrizitätskonstanten, sind fast keine Messungen durchgeführt worden, was in der Literatur beklagt wird (34). Der Grund für diesen Mangel ist das Versagen fast aller herkömmlichen Methoden zur Messung der Überführungszahlen.

Das Hittorfsche Verfahren, bei dem die Konzentrationsänderungen während der Elektrolyse verfolgt werden, ist schon wegen seiner mangelnden Genauigkeit ($\pm 1\%$) nicht anwendbar.

Beim EMK-Verfahren scheitert die Messung meistens an dem Nichtvorhandensein reversibler Elektroden und den geringen Potentialdifferenzen in verdünnten Lösungen.

Für die Methode der Moving Boundary existieren verschiedene Möglichkeiten, die Wanderung der Grenzschicht zu verfolgen.

Das älteste Verfahren, das der optischen Verfolgung der Grenzschicht (1, 2), läßt sich nur bis zu Konzentrationen von etwa $3 \cdot 10^{-3}n$ herab anwenden.

Besser geeignet für Messungen in nichtwäßrigen Medien sind die Leitfähigkeitsmethoden (4-7) und vor allem das Radioisotopenverfahren (9, 12, 13). Gerade beim letztgenannten Verfahren läßt sich durch die Verwendung von markierten und nicht-markierten Lösungen desselben Salzes als Meß- und Indikatorlösung theoretisch bis zu unendlich verdünnten Lösungen hinab messen.

Leider ist das Radioisotopenverfahren nicht universell anwend-

bar, weil nicht für alle Strahlungsarten Apparaturen zur Verfolgung der Grenzsicht existieren. Detektoranordnungen wurden bisher für starke reine β -Strahler und starke β -Strahler mit bis zu 20 % γ -Anteil (9, 10) sowie für reine γ -Strahler (12) entwickelt.

Nicht erfaßt werden somit die schwachen reinen β -Strahler und die α -Strahler, deren Strahlung ein zu geringes Durchdringungsvermögen für Materie hat, um noch in die herkömmlichen Zählarrordnungen zu gelangen. Gerade damit aber bleiben dem Radioisotopenverfahren zwei große Anwendungsbereiche verschlossen, nämlich einmal das Gebiet der organischen Verbindungen, die zum großen Teil nur mit den schwachen β -Strahlern ^{14}C und ^3H markiert werden können, und zum anderen die sehr schweren Elemente einschließlich der Transurane, die vorwiegend α -Strahlen aussenden.

Es soll das Thema dieser Arbeit sein, eine Apparatur zu entwickeln, die es gestattet, die bekannten Vorzüge des Radioisotopenverfahrens auch auf den oben genannten Gebieten auszunützen. Die Apparatur soll hinreichend auf ihre universelle Anwendbarkeit anhand bekannter Systeme geprüft und zur Bewährung auf ein noch nicht in der Literatur bekanntes nichtwäßriges System angewendet werden.

Es erscheint sinnvoll, ein System zu wählen, dessen Leitfähigkeiten bekannt sind. Damit ergibt sich die Möglichkeit, die unter bestimmten Voraussetzungen aus diesen Leitfähigkeitsdaten gewonnenen Einzelionenleitfähigkeiten mit den aus direkten Überführungsmessungen erhaltenen Werten zu vergleichen.

Außerdem soll das Anion des zu verwendenden Salzes ein Jodidion sein, da in unserem Arbeitskreis Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen von Alkalijodiden in n-Butanol durchgeführt werden. Damit liegen für dieses Ion mehrere unabhängig voneinander aus direkten Meßdaten ermittelte Einzelionenleitfähigkeiten vor.

1 Einführung in die Theorie der Überföhrungszahlen

1.1 Die Ionenwanderung im elektrischen Feld

Auf ein Ion der Sorte j mit der Ladungszahl $|z_j|$ (elektrochemischen Valenz z_j) wird in einer Elektrolytlösung der molearen Konzentration m durch ein homogenes elektrisches Feld der Feldstärke $\vec{E}$ eine Kraft $\vec{K}_j$ ausgeübt:

$$\vec{K}_j = z_j \cdot e_0 \cdot \vec{E} \quad (1)$$

(e_0 = Elementarladung)

$\vec{K}_j$ bewirkt eine beschleunigte Bewegung des Ions j im elektrischen Feld. Eine Reibungskraft $\vec{R}_j$, die durch die Kollision des Teilchens j mit den Lösungsmittelmolekülen bedingt ist, reduziert sie aber in sehr kurzer Zeit (10^{-13} s) auf eine konstante Geschwindigkeit $\vec{v}_j$. Für diese Reibungskraft $\vec{R}_j$ kann man folgenden Ausdruck ansetzen:

$$\vec{R} = -k_j \cdot \vec{v}_j \quad (2)$$

Der Proportionalitätsfaktor k_j heißt Reibungskoeffizient.

Im Gleichgewichtsfall gilt:

$$\vec{K}_j = -\vec{R}_j = k_j \cdot \vec{v}_j \quad (3)$$

mit

$$v_j = \frac{S_j}{t} \quad (4)$$

S_j ist der Weg des Ions j in der Zeit t .

Man definiert nun die Ionenleitfähigkeit l_j bzw. die Ionenbeweglichkeit u_j :

$$\frac{l_j}{F} = u_j = \frac{v_j}{E} = \frac{|z_j| \cdot e_0}{k_j} \quad (5)$$

Wie in verschiedenen Arbeiten (9, 9a, 13, 14, 27) gezeigt wurde, gilt für den Strom I_j der Ionenart j die Beziehung

$$I_j = e_0 \cdot q \cdot E \cdot |z_j| \cdot {}^1N_j \cdot u_j \quad (6)$$

Hierbei ist I_j diejenige Ladungsmenge Q_j , die in der Zeit t über eine senkrecht zur Stromrichtung und ruhend zum gesamten Lösungsmittel gedachte Ebene q von den Ionen der Art j transportiert wird. N_j ist die Anzahl der Ionen der Sorte j in der Volumeneinheit. Der Gesamtstrom I resultiert aus dem Ladungstransport aller Ionen des Elektrolyten und hat die Größe

$$I = \sum_j I_j \quad (7)$$

Mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes

$$\frac{I}{q} = i = \kappa \cdot E \quad (8)$$

(κ = spezifische Leitfähigkeit, i = Stromdichte)

erhält man aus den Gleichungen (6) und (7) die Beziehungen

$$\kappa = F \cdot \sum_j |z_j| \cdot m_j \cdot u_j = \sum_j c_j \cdot l_j \quad (9)$$

Darin sind m_j die Molarität und c_j die Äquivalentkonzentration der Ionenart j . F ist die Faraday-Konstante.

Nun läßt sich die Äquivalentleitfähigkeit des Elektrolyten definieren als

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} = \frac{\sum_j c_j \cdot l_j}{c} \quad (10)$$

wobei c die Äquivalentkonzentration des Elektrolyten ist.

Sind in dem betrachteten System Elektrolyt-Lösungsmittel die wandernden Ionen kugelförmig, und ist ihr Durchmesser groß gegenüber dem der Lösungsmittelteilchen, so kann das Lösungsmittel als Kontinuum betrachtet werden, und handelt es sich bei der Wanderung der Ionen um eine laminare Strömung, so kann man in Gleichung (5) für den Reibungskoeffizienten das Stokesche Gesetz anwenden. Man erhält dann das Walden-Produkt:

$$l_{j,0} \cdot \eta_0 = \frac{|z_j| \cdot e_0 \cdot F}{r_s} = \text{const} \quad (11)$$

In dieser Gleichung ist η_0 die Viskosität des Lösungsmittels und r_s der Radius des solvatisierten Ions.

Sind alle oben angegebenen Voraussetzungen erfüllt, so soll nach der Waldenschen Regel dieses Produkt für ein Ion in allen Lösungsmitteln konstant sein. Ein solches Verhalten kann natürlich nur ein Ion zeigen, dessen Solvatationsradius in allen Lösungsmitteln gleich groß ist. Da man nicht erwarten darf, daß ein Ion in jedem Lösungsmittel eine gleich starke Solvathülle aufbaut, kann die Waldensche Regel nur für praktisch unsolvatisierte, also sehr große Ionen gelten. In der Tat zeigt sich eine einigermaßen befriedigende Konstanz bei Ionen mit Kristallradien von über 5 Å.

Ein weiterer Grund für die Nichtgültigkeit der Waldenschen Regel ist die willkürliche Benutzung der makroskopischen Viskosität des Lösungsmittels im Ionennahbereich. Hier müssen schon wegen der völlig verschiedenen Struktur der Ionenatmosphäre und des Lösungsmittels Unterschiede im Viskositätsverhalten bestehen.

Kann man also die Waldensche Regel schon nicht zur Bestimmung von Einzelionenleitfähigkeiten in neuen Systemen benutzen und damit die aufwendige Messung von Überföhrungszahlen einsparen, so läßt sich doch aus Gleichung (11) der Radius r_s des solvatisierten Ions bestimmen.

Da die meisten Ionen nicht sehr viel größer als die Lösungsmittelteilchen sind, müssen die aus Gleichung (11) berechneten Radien mit einem Korrekturfaktor f versehen werden. Dieser Korrekturfaktor wird einer Darstellung von Robinson und Stokes (34) entnommen, die für tetraalkylierte Ammoniumionen den wahren Ionenradius r_j aus Bindungslängen berechnet und den Faktor $f = r_j/r_s$ gegen r_s aufgetragen haben. $f(r_s)$ geht für r_s -Werte von 5 Å und mehr gegen 1.

Aus dem Molvolumen des Lösungsmittels V_M läßt sich das Volu-

men V_0 eines Lösungsmittelmoleküls ($V_0 = V_M / N_L$) bestimmen.

Unter Benutzung des Kristallradius r_K kann man nun das Volumen V_S der Solvathülle berechnen:

$$V_S = \frac{4\pi}{3} (f \cdot r_S)^3 - r_K^3 \quad (12)$$

Dividiert man V_S durch V_0 , so erhält man eine Näherung für die Solvatationszahl Z_S des Ions in dem betreffenden Lösungsmittel:

$$Z_S = \frac{V_S}{V_0} \quad (13)$$

Diese Näherung kann natürlich aufgrund der in ihr enthaltenen Vernachlässigungen nur sehr grob sein und darf höchstens als Nebenergebnis bei der Bestimmung von Einzelionenleitfähigkeiten gesehen werden.

1.2 Die Überföhrungszahlen

1.2.1 Die Hittorfsche Überföhrungszahl

Als Hittorfsche Überföhrungszahl t_j der Ionenart j definiert man denjenigen Bruchteil des Gesamtstromes, der aus dieser Ionenart besteht. Aufgrund von (6), (7), (5) und (10) folgt:

$$t_j = \frac{I_j}{I} = \frac{N_j \cdot |z_j| \cdot v_j}{\sum_j N_j \cdot |z_j| \cdot v_j} = \frac{m_j \cdot |z_j| \cdot u_j}{\sum_j m_j \cdot |z_j| \cdot u_j} = \frac{c_j \cdot l_j}{c \cdot \Lambda} \quad (14)$$

Für binäre, vollständig dissoziierte Elektrolyte gilt:

$$c_j = c.$$

Gleichung (14) läßt sich also für diesen Sonderfall schreiben als

$$t_j = \frac{l_j}{\Lambda} \quad (14a)$$

Bei Kenntnis von t_j und Λ kann man also nach Gleichung (14a) die für die Elektrolyttheorie so wichtige Ionenleitfähigkeit l_j berechnen.

Gleichung (14) und (10) zeigen, daß immer gelten muß

$$\sum_j t_j = \frac{\sum_j c_j l_j}{c \cdot \Lambda} = 1 \quad (15)$$

Gleichung (15) gestattet für binäre, vollständig dissoziierte Elektrolyte bei Kenntnis der Hittorfschen Überföhrungszahl eines Ions die Berechnung des zweiten Ions. Speziell folgt aus (15), daß die Äquivalentleitfähigkeit eines starken Elektrolyten bei unendlicher Verdünnung die Summe der Einzelionenleitfähigkeiten der Ionen ist, in die der Elektrolyt dissoziiert (Kohlrauschsches Gesetz von der unabhängigen Ionenwanderung).

1.2.2 Die Komponentenüberföhrungszahl

Wie die Ausführungen des letzten Kapitels zeigen, sind die elektrischen Größen des Hittorf Systems (t_j , v_j , l_j) ionenspezifische Größen. Bei unvollständiger oder mehrstufiger Dissoziation, Assoziation oder Komplexbildung, also charakteristischen Eigenschaften schwacher Elektrolyte, sind diese Größen mit den herkömmlichen, experimentellen Methoden nicht mehr zu ermitteln; denn es ist nicht möglich, die Wanderung einer einzigen speziellen Ionenart neben allen anderen eines solchen Systems zu verfolgen. Es ist aber denkbar, daß zum Beispiel Laser-Raman-Untersuchungen in Zukunft - im Augenblick reichen die Nachweisgenauigkeiten bei den in der Elektrochemie verwendeten Lösungen nicht aus - diese Möglichkeiten eröffnen können (70).

Bis dahin erscheint es aber sinnvoll, einen neuen Begriff - die Ionenkomponente - einzuführen (33), um wieder einen einfachen Zusammenhang mit den Meßgrößen zu erreichen.

Als Ionenkomponente bezeichnet man einen Ionenbildenden Teil eines Elektrolytmoleküls, unabhängig ob oder in welcher Form er bei einer bestimmten Konzentration in der Lösung vorhanden ist. Die Wahl der Ionenkomponente ist durch folgende Bedingungen eingeschränkt: Erstens müssen sich sämtliche in dem betreffenden Medium vorliegende Teilchenarten additiv aus den gewählten Ionenkomponenten aufbauen lassen, und zweitens dürfen als Ionenkomponenten mindestens nur die kleinsten jeweils in Lösung vorkommenden Bausteine des Elektrolyten gewählt werden.

So kann man beispielsweise den Elektrolyten KH_2PO_4 auf jeden Fall aus zwei Kationenkomponenten - nämlich K und H - sowie einer Anionenkomponente PO_4 aufgebaut annehmen. In neutraler wässriger Lösung liegt diese Substanz aber nur als 1-1-Elektrolyt vor. Deshalb werden in diesem Fall als Ionenkomponenten K und H_2PO_4 zu wählen sein. Dann gehen nämlich bei vollständiger Dissoziation die betreffenden Komponentengrößen in diejenigen des Hittorf-Systems über.

Sinnvollerweise definiert man in Analogie zu Gleichung (14) als Komponentenüberführungszahl I_R der Komponente R

$$T_R = \frac{I_R}{I} \quad (16)$$

Hierin ist I_R der Strom der Komponente R im elektrischen Feld E durch eine gedachte Fläche q senkrecht zu diesem Strom. Dieser Strom ist eine formale Größe; denn er umfaßt auch den Transport der undissoziierten Teilchen, die ungeladen sind.

Die Komponente R soll in Lösung in i Teilchen vorkommen, und zwar in j Ionen mit verschiedener Valenz z_j und in u ungeladenen Teilchen, die in k Möglichkeiten in Ionenhüllen einge-

baut sind und so mit einem Zentralion j wandern. Letztere sollen als Solvathülleneinheiten bezeichnet werden. (Beispielsweise kann ein undissoziiertes H_3PO_4 -Molekül in wäßriger KH_2PO_4 -Lösung in der Ionenhülle von K^+ und $H_2PO_4^-$ mitgeschleppt werden.) Dadurch ist es möglich, daß die Komponente R bei angelegtem Feld E gleichzeitig in Richtung auf die Anode und Kathode durch die Fläche q wandert.

Die Nettozahl N_R der Komponenteneinheiten bei diesem Transport ist:

$$N_R = \frac{z_R}{|z_R|} \cdot \sum_i N_i \cdot \frac{z_i}{|z_i|} \cdot n_{R,i}^* \quad (17)$$

Dabei ist $n_{R,i}^*$ die Anzahl der Mole der Ionenkomponente R in einem Mol der Teilchenart i , z_R ist die elektrochemische Valenz, die R besitzen würde, wenn es als Ion vorläge, $z_i/|z_i|$ berücksichtigt die Wanderungsrichtung der Ionen oder der Ion-Solvathülleneinheiten und $z_R/|z_R|$ legt die Richtung des Netto-transportes der Komponente R fest.

Somit ist

$$\begin{aligned} Q_R &= N_R \cdot |z_R| \cdot e_0 \\ &= \frac{z_R}{|z_R|} \cdot e_0 \sum_i N_i \frac{z_i}{|z_i|} \cdot n_{R,i} \end{aligned} \quad (18)$$

$n_{R,i}$ ist die Zahl der Grammäquivalente der Komponente R in einem Mol Teilchen der Art i und es gilt:

$$n_{R,i} = |z_R| \cdot n_{R,i}^* \quad (19)$$

Man definiert nun den Komponentenstrom I_R als

$$\frac{dQ_R}{dt} = I_R = \frac{z_R}{|z_R|} \sum_i I_i \cdot \frac{z_i}{|z_i|} \cdot n_{R,i} \quad (20)$$

Diese Gleichung läßt sich aufteilen in

$$I_R = \frac{z_R}{|z_R|} \cdot \left(\sum_j I_j \cdot \frac{1}{z_j} \cdot n_{R,j} + \sum_k I_k \cdot \frac{z_k}{|z_k|^2} \cdot n_{R,k} \right) \quad (21)$$

Die erste Summe enthält nur ionenspezifische Größen und zeigt den engen Zusammenhang zwischen Komponenten- und Hittorf-System. Dagegen beinhaltet der normalerweise vernachlässigbar kleine zweite Term alle Beiträge zum Komponentenstrom, die von den ungeladenen Teilchen herrühren.

Mit Gleichung (16) und (14) kann man nun die Komponentenüberführungszahl schreiben als

$$\begin{aligned} T_R &= \frac{z_R}{|z_R|} \cdot \sum_j t_j \cdot \frac{1}{z_j} \cdot n_{R,j} + \frac{z_R}{|z_R|} \cdot \sum_k \frac{I_k}{I} \cdot \frac{z_k}{|z_k|^2} \cdot n_{R,k} \\ &= T_j + T_u \end{aligned} \quad (22)$$

Für die Fälle, in denen T_u nicht zu vernachlässigen ist, soll dieser Term genauer betrachtet werden. Analog zu Gleichung (14) läßt sich T_u umformen in

$$T_u = \frac{z_R}{|z_R|} \cdot \frac{1}{c \cdot \lambda} \sum_k c_k \cdot l_k \cdot \frac{z_k}{|z_k|^2} n_{R,k} \quad (23)$$

Man kann diese Summation vereinfachen, indem man nur über die vorliegenden undissoziierten Teilchen u summiert, unabhängig davon, in welcher Form sie transportiert werden. Jedes dieser Teilchen hat eine Konzentration c_u und natürlich mehrere verschiedene l_u , je nach dem Ion, in dessen Solvathülle es transportiert wird. Kennt man die genauen Transportverhältnisse, so kann man für jedes Teilchen u eine mittlere Leitfähigkeit $\overline{l_u}$ be-

rechnen, indem man über alle möglichen Ionenleitfähigkeiten l_j entsprechend summiert:

$$c_u \cdot l_u = \sum_j c_j \cdot l_j \cdot \frac{1}{z_j} \cdot n_{u,j}^* \quad (24)$$

$n_{u,j}^*$ ist analog zu $n_{R,j}^*$ die Zahl der Äquivalente der Komponente R in der Form u in der Solvathülle von einem Val der Ionenart j.

Damit kann man T_R vereinfachen, indem man in dem Term T_j über alle Ionenarten j und im Term T_u nach Einsetzen der mittleren Leitfähigkeit $\overline{l}_u$ über alle undissoziierten Teilchen u summiert (51):

$$T_R = \frac{z_R}{|z_R|} \cdot \sum_j t_j \cdot \frac{1}{z_j} \cdot n_{R,j} + \frac{z_R}{|z_R|} \cdot \sum_u \frac{c_u \cdot \overline{l}_u}{c \cdot \Lambda} \cdot n_{u,j}^* \quad (25)$$

In Analogie zu Gleichung (14a) definiert man nun die Komponentenleitfähigkeit l_R und erhält (67, 69):

$$l_R = T_R \cdot \Lambda = \frac{z_R}{|z_R|} \cdot \sum_i \frac{c_i}{c} \cdot l_i \cdot \frac{z_i}{|z_i|^2} \cdot n_{R,i} \quad (26)$$

Ebenso bezeichnet man analog zu Gleichung (5) den Ausdruck

$$\frac{l_R}{F} = u_R \quad (27)$$

als Komponentenbeweglichkeit und gelangt dann zu der experimentell zugänglichen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionenkomponente

$$\begin{aligned} V_R &= u_R \cdot E \\ &= \frac{z_R}{|z_R|} \cdot \sum_i \frac{c_i}{c} \cdot v_i \cdot \frac{z_i}{|z_i|^2} \cdot n_{R,i} \end{aligned} \quad (28)$$

Ist die Komponente R farbig oder radioaktiv, so läßt sich V_R mit geeigneten Hilfsmitteln direkt messen. Überschichtet man z.B. zwei Elektrolytlösungen, die jeweils unterschiedliche Kationenkomponenten A bzw. B enthalten, so kann bei geeigneten Bedingungen, die weiter unten erläutert werden sollen, im elektrischen Felde E eine stabile Grenzschicht entstehen und in Richtung auf eine Elektrode wandern. Die Geschwindigkeit dieser Grenzschicht ist dann gleich der Komponentengeschwindigkeit v_R der beiden verschiedenen Komponenten.

Summiert man über alle Komponentenüberführungszahlen eines Systems, so erhält man (50)

$$\sum_R T_R = \sum_R \frac{z_R}{|z_R|} \cdot \left(\sum_j t_j \cdot \frac{1}{z_j} \cdot n_{R,j} + \sum_u \frac{c_u \cdot \bar{l}_u}{c \cdot \Lambda} \cdot n_{u,j}^* \right) \quad (29)$$

$$\text{Mit } z_j = \sum_R \frac{z_R}{|z_R|} \cdot n_{R,j}$$

ergibt sich nach Vertauschung der Summationsreihenfolge

$$\begin{aligned} \sum_R T_R &= \sum_j t_j + \sum_R \frac{z_R}{|z_R|} \sum_u \frac{c_u \cdot \bar{l}_u}{c \cdot \Lambda} \cdot n_{u,j}^* \\ &= 1 + \sum_R \frac{z_R}{|z_R|} \sum_u \frac{c_u \cdot \bar{l}_u}{c \cdot \Lambda} \cdot n_{u,j}^* \quad (30) \\ &\approx 1 \end{aligned}$$

Man sieht, daß in dem Spezialfall, in dem der Transport von undissoziierten Teilchen in Solvathüllen vernachlässigbar klein ist, wie im Hittorf-System die Summe der Überführungszahlen einer Elektrolytlösung 1 ergibt.

1.3 Die Methode der Grenzflächenwanderung

1.3.1 Das Prinzip

Zur Ermittlung der Komponentenüberföhrungszahl T_R überschichtet man z.B. in einem Rohr mit dem Querschnitt q zwei Elektrolytlösungen mit zwei verschiedenen Kationenkomponenten A und C. Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes soll die Grenzschicht zwischen diesen beiden Komponenten in der Zeit t um die Strecke S gewandert sein. Die Komponente C hat in dieser Zeit das Volumen $V = s \cdot q$ verlassen und die Komponente A hat es eingenommen. Die Wanderungsgeschwindigkeit v_g der Grenzschicht ist also:

$$v_g = \frac{s}{t} \quad (31)$$

Diese Wanderungsgeschwindigkeit v_g ist mit der Geschwindigkeit v_A der Komponente A identisch.

Experimentell zugänglich sind bei diesem Versuch die Größen l_g , s , t und q . Ist q überall im Rohr gleich groß, so ist auch die Stromdichte i überall im Rohr gleich.

Mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes in der Form

$$i = \Lambda \cdot c \cdot E \quad (32)$$

wird aus Gleichung (26)

$$T_A = \frac{l_A \cdot c \cdot E}{i} \cdot \frac{t}{t} \quad (33)$$

Berücksichtigt man jetzt (27), (28) und (31), so erhält man eine Bestimmungsleichung für T_A , die nur direkte Meßgrößen und die Faraday-Konstante enthält:

$$T_A = \frac{c \cdot s \cdot q \cdot F}{I_g \cdot t} = \frac{c \cdot V \cdot F}{I_g \cdot t} \quad (34)$$

Die Überföhrungszahl - sie wird im folgenden T_b genannt - muß noch mit Korrekturen versehen werden.

Da bei allen Ableitungen als Bezugssystem das Lösungsmittel gewählt wird, muß das gemessene Volumen V^* korrigiert werden. Erstens treten bei der Elektrolyse Volumenveränderungen in den Elektrodenräumen auf, zweitens können Verschiebungen der Lösungsmittelmolekeln auftreten durch eine Änderung der partiellen Molvolumina der in Gegenrichtung durch die Grenzschicht wandernden Ionen.

Diese beiden Effekte müssen für jeden Spezialfall ermittelt werden. Allgemein läßt sich für die korrigierte Überföhrungszahl T_k schreiben:

$$T_k = \frac{c \cdot (V^* + \Delta V^*) \cdot F}{I \cdot t} = T_b \cdot \left(1 + \frac{\Delta V^*}{V^*}\right) \quad (35)$$

Wie man sieht, wird die Volumenkorrektur in einer Meßreihe mit abnehmender Konzentration immer kleiner.

Die zweite notwendige Korrektur berücksichtigt, daß die gemessene Stromstärke I_g nicht allein von den Ionen des Elektrolyten, sondern in geringem Maße auch durch Spurenverunreinigungen und Eigendissoziation des Lösungsmittels verursacht werden. Mit diesem Stromanteil I_o gilt

$$\begin{aligned} I_g &= I + I_o \\ I &= I_g \left(1 - \frac{I_o}{I_g}\right) \end{aligned}$$

Mit dem Ohmschen Gesetz ergibt sich daraus

$$I = I_g \left(1 - \frac{\mathcal{K}_o}{\mathcal{K}_g}\right) \quad (36)$$

Die Korrektur der gemessenen Stromstärke läßt sich also auf eine Korrektur durch Leitfähigkeiten zurückführen, die mit sinkender Konzentration immer größer wird.

Für die Gesamtkorrektur der Überföhrungszahl erhält man nach den Gleichungen (35) und (36) den Ausdruck

$$T_k = \frac{c \cdot V^* \cdot F}{I_g \cdot t} \cdot \frac{1 + \frac{\Delta V^*}{V^*}}{1 - \frac{\kappa_o}{\kappa_g}} \quad (37)$$

Da

$$\frac{T_b \cdot \Delta V}{(1 - \frac{\kappa_o}{\kappa_g}) V^*} = \frac{T_k \cdot \Delta V}{(1 + \frac{\Delta V}{V^*}) \cdot V^*} = c \cdot \Delta V_R$$

ist (50), wobei ΔV_R die durch Elektrodenprozesse bedingte Volumenänderung ist, die beim Fluß von 1F auftritt, kann Gleichung (37) geschrieben werden als

$$T_k = \frac{T_b}{1 - \frac{\kappa_o}{\kappa_g}} + c \cdot \Delta V_R \quad (37a)$$

1.3.2 Der Selbststabilisierungseffekt

Soll die Grenzschicht zwischen den beiden Elektrolytlösungen während der Wanderung im elektrischen Feld gegen die Kräfte der Diffusion und Konvektion scharf bleiben, so müssen die Komponenten A und C in der Grenzschicht gleich schnell wandern

$$v_A = v_C \quad (38)$$

Daraus folgt mit Gleichung (29)

$$u_A \cdot E_A = u_C \cdot E_C \quad (38a)$$

Hierin sind E_A und E_C die im Bereich der Lösungen mit den betreffenden Komponenten herrschenden elektrischen Feldstärken.

Ist A die vorauswandernde Komponente, so muß zu (38) als zweite Bedingung für eine stabile Grenzschicht hinzukommen:

$$E_A < E_C \quad (39)$$

Mit (38a) folgt daraus die Bedingung für die Komponentenbeweglichkeiten

$$u_A > u_C \quad (39a)$$

Sie bewirkt, daß durch Diffusion hinter die Grenzschicht gelangte Ionen, die die Komponente A enthalten, wieder in den Bereich der vorauswandernden Lösung gebracht werden und umgekehrt Ionen mit der Komponente C nicht vor die Grenzschicht gelangen können.

Um die Ableitung einer Bedingung für die Konzentration der überschichteten Elektrolytlösungen zu erhalten, wird mit dem Ohmschen Gesetz

$$\left(\frac{I_g}{q} = \kappa_g \cdot E \right)$$

aus Gleichung (38a)

$$\frac{u_A \cdot I_g}{\kappa_{g,A}} = \frac{u_C \cdot I_g}{\kappa_{g,C}} \quad (40)$$

Darin sind $\kappa_{g,A}$ und $\kappa_{g,C}$ die spezifischen Leitfähigkeiten in Lösungen mit der Komponente A bzw. C.

Da I_g überall gleich ist, folgt mit Gleichung (5)

$$\frac{l_A}{\kappa_{E,A}} = \frac{l_C}{\kappa_{E,C}} \quad (41)$$

$$\frac{l_A}{\kappa_A \left(1 + \frac{\kappa_O}{\kappa}\right)_A} = \frac{l_C}{\kappa_C \left(1 + \frac{\kappa_O}{\kappa}\right)_C} \quad (42)$$

Mit Gleichung (10) ergibt sich

$$\frac{l_A}{C_A \cdot \Lambda_A} \cdot \left(1 - \frac{\kappa_O}{\kappa_E}\right)_A = \frac{l_C}{C_C \cdot \Lambda_C} \cdot \left(1 - \frac{\kappa_O}{\kappa_E}\right)_C \quad (43)$$

und unter Berücksichtigung von (26)

$$\frac{T_A \cdot \left(1 - \frac{\kappa_O}{\kappa_E}\right)_A}{T_C \cdot \left(1 - \frac{\kappa_O}{\kappa_E}\right)_C} = \frac{C_A}{C_C} \quad (44)$$

Da die gemessenen Volumina V_A^* und V_C^* und auch die Volumenkorrekturen bei ein und derselben Messung selbstverständlich gleich sind, folgt aus Gleichung (44) unter Berücksichtigung von (37) die Stabilitätsbedingung für eine scharfe Grenzschicht

$$\frac{T_{A,b}}{C_A} = \frac{T_{C,b}}{C_C} \quad (45)$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von der Kohlrausch-Bedingung dadurch, daß sie die realen Verhältnisse in den Meßlösungen berücksichtigt. Dieser Unterschied könnte z.B. in verdünnten Lösungen von Elektrolytgemischen schwerwiegende Konsequenzen haben.

Man muß also zunächst die unter den gewählten Bedingungen zu messende unkorrigierte Überföhrungszahl der Ionenkomponente C kennen, um das für die Selbststabilisierung notwendige Konzentrationsverhältnis ermitteln zu können.

$T_{C,b}$ wird normalerweise nicht bekannt sein, aber wie W. Riedel (14) zeigen konnte, sind bei einigermaßen weit auseinanderliegenden Überföhrungszahlen T_A und T_C Schwankungen von $\pm 10\%$ in der Indikatorkonzentration c_c noch ohne Einfluß auf das Meßergebnis.

1.4 Die Konzentrationsabhängigkeit der Überföhrungszahlen

Nachdem über die Definition und die Messung von Überföhrungszahlen in den letzten Kapiteln ausführlich berichtet worden ist, muß nun noch der Konzentrationsverlauf dieser Größen betrachtet werden, um eine verlässliche Möglichkeit zur Ermittlung der Überföhrungszahlen bei unendlicher Verdünnung zu finden.

Wie die Gleichungen (18) und (26) zeigen, ist die Ionen- bzw. Komponentenüberföhrungszahl der Quotient aus der entsprechenden Ionen- bzw. Komponentenleitfähigkeit und der Äquivalentleitfähigkeit des Systems bei der interessierenden Konzentration. Bei binären starken Elektrolyten sind die Größen des Hittorf- und des Komponentensystems exakt, bei binären schwachen Elektrolyten annähernd gleich.

Die Hittorf-Größen gehorchen bei geringen Konzentrationen - in wäßrigen Lösungen von 1-1-Elektrolyten etwa ab $1-5 \cdot 10^{-3}n$ - der Debye-Hückel-Onsager-Gleichung (35, 36). Es gilt dann für die Ionenleitfähigkeit des Ions der Sorte i eines starken Elektrolyten

$$l_j = l_{j,0} - (\alpha l_{j,0} + \beta) \sqrt{c} \quad (46)$$

und entsprechend bei einem schwachen 1-1-Elektrolyten

$$l_j = l_{j,0} - (\alpha l_{j,0} + \beta) \sqrt{\theta \cdot c} \quad (46a)$$

Darin ist $l_{j,0}$ die Einzelionenleitfähigkeit, β der Term, der den kataphoretischen und α der Term, der den Relaxationseffekt berücksichtigt, sowie θ der Dissoziationsgrad.

Ebenso gilt für die Äquivalentleitfähigkeit eines starken 1-1-Elektrolyten

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\alpha \cdot \Lambda_0 + 2\beta) \sqrt{c} \quad (47)$$

sowie bei einem schwachen 1-1-Elektrolyten

$$\Lambda = \theta \cdot [\Lambda_0 - (\alpha \cdot \Lambda_0 + 2\beta) \sqrt{\theta \cdot c}] \quad (47a)$$

Setzt man nun in Gleichung (14a) die Debye-Hückel-Onsager-Gleichungen (46) und (47) ein, so erhält man im Falle eines starken 1-1-Elektrolyten:

$$t_j = \frac{l_j}{\Lambda} = \frac{l_{j,0} - (\alpha l_{j,0} + \beta) \sqrt{c}}{\Lambda_0 - (\alpha \cdot \Lambda_0 + 2\beta) \sqrt{c}} \quad (48)$$

Zur Vereinfachung setzt man ein

$$t_{j,0} \cdot \Lambda_0 = l_{j,0}$$

und

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\alpha \cdot \Lambda_0 + 2\beta) \sqrt{c}$$

Es ergibt sich

$$t_j = t_{j,o} + \frac{2 t_{j,o} - 1}{\Lambda'} \beta \sqrt{c} \quad (49)$$

und löst man dann nach $t_{j,o}$ auf:

$$t_{j,o} = \frac{t_j \cdot \Lambda' + \beta \cdot \sqrt{c}}{\Lambda' + 2\beta} = T_{L,j} \quad (50)$$

Handelt es sich bei dem untersuchten System hingegen um einen schwachen Elektrolyten, so setzt man in der Gleichung (26) für die Ionenleitfähigkeit Gleichung (46a) und für die Äquivalentleitfähigkeit (47a) ein. Der gleiche Rechnungsgang wie oben liefert dann

$$t_{j,o} = \frac{t_j \cdot \Lambda' + \beta \sqrt{\Theta c}}{\Lambda' + 2\beta \sqrt{\Theta c}} = T_{L,j} \quad (50a)$$

Gleichung (50) und (50a) lassen erwarten, daß man für jede Überföhrungszahl einer Meßreihe ein und dieselbe Zahl $t_{j,o}$ errechnet. Leider ist das aber nicht der Fall. Die errechneten Werte sind von der Konzentration c abhängig.

L.G. Longworth (28) fand aber, daß die so erhaltenen $t_{j,o}$ -Werte - hier als $T_{L,j}$ definiert - bis zu relativ hohen Konzentrationen eine lineare Funktion von c sind und für $c = 0$ den Wert $T_{L,j} = t_{j,o}$ liefern. Mit dieser Longworth-Geraden der Form

$$T_{L,j} = m_L \cdot c + t_{j,o} \quad (51)$$

läßt sich also auf elegante Art die Überföhrungszahl $t_{j,o}$ des Ions j bei unendlicher Verdünnung aus den gemessenen Überföhrungszahlen bestimmen.

Man muß bei Anwendung der Longsworth-Methode zur Extrapolation der Überführungszahl bei unendlicher Verdünnung allerdings bedenken, daß die Auftragung $T_{L,j} = T_{L,j}(c)$ physikalisch keinen Sinn ergibt und daß die erstaunliche Ausdehnung des linearen Bereiches wahrscheinlich nur auf die Quotientenbildung zurückzuführen ist.

Wie später gezeigt werden soll, kann man die nach der Longsworth-Gleichung errechneten $T_{L,j}$ -Werte auch auf andere Art extrapolieren. Es wird dazu die Differenz $|T_{L,j} - t_j| = \Delta T$ gebildet und gegen t_j aufgetragen. Auch bei dieser Auftragung erhält man empirisch eine Gerade, die für den Fall $\Delta T = 0$ $T_{L,j} = t_{j,0}$ liefert, also die gesuchte Überführungszahl bei unendlicher Verdünnung.

Sowohl das von Longsworth vorgeschlagene als auch das neue Extrapolationsverfahren liefern für $t_{j,0}$ Werte, die im Rahmen der Fehlergrenzen übereinstimmen.

Eine weitere Extrapolationsmöglichkeit auf $t_{j,0}$ erhält man, wenn man davon ausgeht, daß sich bei Überführungsmessungen der Relaxationsterm nicht bemerkbar macht (34). Schreibt man also anstelle von Gleichung (48)

$$t_j = \frac{l_{j,0} - B \sqrt{c}}{\Lambda_0 - 2B \sqrt{c}} \quad (52)$$

und vereinfacht wieder zu

$$t_{j,0} \cdot \Lambda_0 = l_{j,0}$$

so erhält man jetzt analog zu Gleichung (49)

$$t_j = t_{j,0} + \frac{2 t_{j,0} - 1}{\Lambda_0 - 2B \sqrt{c}} \cdot B \cdot \sqrt{c} \quad (53)$$

Auch diese Gleichung läßt sich nach $t_{j,0}$ auflösen und liefert

eine modifizierte Longworth-Gleichung:

$$t_{j,o} = \frac{t_j(\Lambda_o - 2B\sqrt{c}) + B\sqrt{c}}{\Lambda_o} = T_{L,j}^* \quad (54)$$

Die $T_{L,j}^*$ -Werte liefern ebenfalls - gegen c aufgetragen - eine Gerade der Form

$$T_{L,j}^* = m^* \cdot c + t_{j,o} \quad (55)$$

deren absolutes Glied $t_{j,o}$ mit dem aus der Longworth-Geraden ermittelten sehr gut übereinstimmen sollte (Zit. Arbeitskreis, 52, 9a).

Auch bei Gleichung (54) läßt sich wie oben der Dissoziationsgrad einführen, falls man es mit einem schwachen Elektrolyten zu tun hat. Man erhält dann:

$$T_{L,j}^* = \frac{t_j(\Lambda_o - 2B\sqrt{\theta c}) + B\sqrt{\theta c}}{\Lambda_o} \quad (54a)$$

2 Entwicklung einer neuen Meßmethode für α - und schwache β -Strahler

2.1 Bisherige Möglichkeiten der Grenzschriftverfolgung

Messungen von Überführungszahlen nach der oben beschriebenen Methode der wandernden Grenzschrift sind wegen ihrer hohen Genauigkeit und der Meßbarkeit von geringen Konzentrationen schon seit langer Zeit in der Literatur beschrieben.

Mittels optischer Methoden beobachteten Mac Innes (1), Longworth (2) und Gordon (3) ihre Grenzschriften und erreichten bei Konzentrationen größer als $10^{-2}n$ Reproduzierbarkeiten von $\pm 0,03\%$. Die Konzentrationsgrenze lag bei $3 \cdot 10^{-3}n$.

Eine weitere Möglichkeit ist die Lokalisierung der Grenzschrift mittels des Leitfähigkeitsunterschiedes zwischen Meß- und Indikatorlösung. Dieses Verfahren wurde von Gordon (4) und Kay (5, 6, 7) beschrieben. Die bisher tiefste gemessene Konzentration betrug $10^{-3}n$.

Als dritte Möglichkeit bot sich an, die Meß- oder Indikatorlösung mit einem Radioisotop zu markieren und durch geeignete Detektoren die Grenzschriftwanderung zu verfolgen. Da Radioisotope noch in sehr großen Verdünnungen nachgewiesen werden können - vorausgesetzt, man hat genügend angereicherte, also trägerfreie Substanzen - verspricht dieses Verfahren, bis zu konkurrenzlos niedrigen Konzentrationen und außerdem bei identischen Lösungen Anwendung finden zu können (8, 11).

G. Marx et al. (9, 13) gelang es, mit Hilfe von Geiger-Müller-Endfenster-Zählrohren und Blendensystemen für reine, starke β -Strahler und starke β -Strahler mit bis zu 20 % γ -Anteil sehr gut auswertbare Grenzschriftdurchgänge zu erhalten.

Durch den Einsatz entsprechend geformter NaJ(Tl)-Szintillations-

kristalle ließ sich auch für starke γ -Strahler ein Ausblendverfahren entwickeln (12), das inzwischen durch verschiedene Arbeiten, auch in nichtwäßrigen Lösungsmitteln, so optimiert wurde (13, 14, 15, 8, 17), daß es in der Genauigkeit mit den besten Ergebnissen nach dem optischen Verfahren konkurrieren kann.

2.2 Das Problem der Reichweiten bei schwachen β -Strahlern und α -Strahlern

Zu den bisherigen Methoden des Radioisotopenverfahrens muß jedoch eine Einschränkung gemacht werden.

Bei den in der Literatur beschriebenen Meßanordnungen muß die Strahlung außer einer gewissen Lösungsmittelschicht auch noch die Wandung der Meßzelle durchdringen, ehe sie in den Zähler gelangen kann. Es ist also verständlich, daß bei sehr energiearmen β -Strahlern und erst recht bei α -Strahlern eine Registrierung nicht mehr möglich sein kann. Die Strahlung bleibt in den Wandmaterialien stecken.

Zum Beispiel hat ^{32}P eine β -Strahlung mit einer maximalen Energie von 1,7 MeV. Das entspricht einer Reichweite von 0,7 cm in Wasser (9).

Dahingegen hat die reine β -Strahlung von ^{14}C eine maximale Energie von 0,16 MeV und eine mittlere Energie von sogar nur 0,05 MeV. Berechnet man aus diesen Energien nach der von A. Flammersfeld (19) angegebenen Formel

$$R_{\beta} = 0,11 \left(\sqrt{1 + 22,4 E_{\beta}^2} - 1 \right)$$

$$(R_{\beta} [\text{g, cm}^{-2}] = \text{Reichweite, } E_{\beta} [\text{MeV}] = \text{Energie der } \beta\text{-Strahlung})$$

die zugehörigen Reichweiten, so erhält man als Maximalreichweite $0,03 \text{ g cm}^{-2}$ und als mittlere Reichweite $0,003 \text{ g cm}^{-2}$. Diese β -Strahlung gelangt also in Wasser maximal $0,03 \text{ cm}$, im Mittel $0,003 \text{ cm}$ weit.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den α -Strahlern. Nach den Untersuchungen von Prescott (20) entspricht hier 1 cm Reichweite in Luft einer Reichweite von etwa $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ in Kunststoff oder Wasser.

Die reine α -Strahlung von ^{210}Po hat eine Energie von $5,3 \text{ MeV}$ und eine Reichweite in Luft von $3,8 \text{ cm}$ (21). Daraus ergibt sich eine Reichweite von etwa $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ in Wasser. In der Literatur existiert ein experimentell ermittelter Wert für die Reichweite der α -Strahlung von ^{210}Po in Anthracen, das in 1. Näherung ein ähnliches Absorptionsvermögen wie Wasser haben soll, von $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ (18).

Man sieht, daß diese Reichweiten zu gering sind, um eine Meßzellenwandung zu durchdringen.

Dadurch entziehen sich die zum Teil nur mit ^{14}C zu markierenden organischen Verbindungen und die sehr schweren Elemente, die fast alle α -Strahler sind, der Messung nach dem Radioisotopenverfahren. Gerade auf diesen Gebieten herrscht jedoch ein großer Mangel an verlässlichen Meßwerten.

2.3 Bau einer neuen Meßzelle

2.3.1 Wahl des Detektormaterials

Will man Strahlungen der oben erwähnten geringen Reichweiten für Messungen auswerten, so muß offenbar die radioaktiv markierte Meßlösung in direkten Kontakt mit dem Strahlungsdetek-

tor gebracht werden.

Es bietet sich daher an, die gesamte Meßzelle als Detektor auszubilden. Daraus ergeben sich folgende Anforderungen an den Detektor:

Erstens: Er muß zumindest unlöslich in Wasser sein.

Zweitens: Er muß relativ leicht zu bearbeiten sein.

Diese Bedingungen erfüllt am besten ein Kunststoffszintillator. Er ist preiswert, in jeder beliebigen Form und Größe herstellbar, leicht zu bearbeiten und unlöslich in Wasser, niedrigen Alkoholen und flüssigen Paraffinen.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Kunststoffszintillator NE 102 A der Firma Nuclear Enterprises in Edinburgh verwendet. Dieser Szintillator ist seit einiger Zeit auch unpolymerisiert im Handel, so daß die Apparatur selbst gegossen werden konnte.

2.3.2 Die Szintillationseigenschaften des Kunststoffszintillators NE 102 A

Zur Prüfung, ob der gewählte Szintillator auch den Anforderungen an die notwendigen Zählausbeuten entspricht, kann ein Blick auf die Eigenschaften von Kunststoffszintillatoren dienen.

Während bei den anorganischen Szintillatoren die Lichtausbeute mit den Kristalleigenschaften verbunden ist, sind es bei den organischen Szintillatoren Moleküleigenschaften, die den Lichtblitz bewirken (18, 22, 23). Meistens handelt es sich dabei um den Übergang des niedrigsten angeregten π -Elektronenzustandes in den Grundzustand unter Lichtemission.

Nun enthält ein Kunststoffszintillator nur etwa 3 % seiner Masse an aktiver Szintillatorsubstanz, zum Beispiel Terphenyl. Der Rest - beispielsweise Polyvinyltoluol - kann als festes Lösungsmittel bezeichnet werden. Die Wanderung der Energie vom

Punkt der Absorption bis zum Szintillatormolekül geschnitten in etwa 10^{-11} s durch strahlungslose Übergänge, wie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Emissions-Absorptionsvorgänge bei einer Wellenlänge von ungefähr 1000 Å.

Meistens liegt das Fluoreszenzspektrum sehr weit im UV-Bereich, für Terphenyl z.B. bei 3600 Å. Da die gebräuchlichen Photokathoden eine maximale Sensibilität bei ca. 4500 Å haben, wird dem Kunststoffsztintillator im Frequenzwandler, z.B. Diphenylhexatrien, zugegeben. Sein Anteil beträgt weniger als 0,01 %.

Im Vergleich zu den NaJ(Tl)-Kristallen ist die Szintillationslichtausbeute der Kunststoffsztintillatoren für β -Strahlung nur etwa 25 % (22, 24).

Den Zusammenhang zwischen der Szintillationslichtausbeute S und dem Bremsvermögen dE/dx für einen Szintillator gibt die Birks'sche Formel (62, 63, 64)

$$\frac{dS}{dx} = \frac{A \frac{dE}{dx}}{1 + k \cdot B \frac{dE}{dx}} \quad (57)$$

Hierin sind A und $k \cdot B$ von der Strahlung und vom Szintillator abhängige Konstanten.

Für γ -Strahler mit hohen Energien ist das Bremsvermögen sehr gering. Es gilt dann (20):

$$k \cdot B \cdot \frac{dE}{dx} \ll 1$$

und die Birks'sche Formel vereinfacht sich zu

$$\frac{dS_\gamma}{dE} = A \quad (58)$$

Das bedeutet, daß für γ -Strahlen die Szintillationslichtaus-

beute proportional der γ -Energie ist.

Umgekehrt gilt für α -Strahlen (20)

$$k \cdot B \cdot \frac{dE}{dx} \gg 1$$

und man erhält aus Gleichung (57):

$$\frac{dS_{\alpha}}{dx} = \frac{A}{k \cdot B} \quad (59)$$

Da die Bahn eines schweren geladenen Teilchens praktisch geradlinig verläuft, kann die maximale Reichweite R_{α} näherungsweise gleich der gesamten Bahnlänge $x_{\max}$ gesetzt werden. Es ergibt sich also für die Reichweite R_{α} durch Integration über die gesamte Energieabgabe:

$$R_{\alpha} = \int_0^{x_{\max}} dx = - \int_0^{E_{\alpha}} \frac{dE}{\left(-\frac{dE}{dx}\right)} \quad (60)$$

Integriert man nun (59), so erhält man unter Berücksichtigung von Gleichung (60) einen linearen Zusammenhang zwischen der Szintillationslichtausbeute S_{α} und der Reichweite von α -Strahlen (gültig für alle schweren, geladenen Teilchen)

$$S_{\alpha} = \frac{A}{k \cdot B} \cdot R_{\alpha} \quad (61)$$

Diese Beziehung wurde experimentell von Prescott (20) bestätigt. Setzt man in diese Gleichung (61) den Ausdruck für R_{α} aus (60) ein, so ergibt sich:

$$S_{\alpha} = - \frac{A}{k \cdot B} \int_0^{E_{\alpha}} \frac{dE}{\left(-\frac{dE}{dx}\right)} \quad (62)$$

Die erste Bedingung ist, dass die Funktion $f(x)$ in der Umgebung von x_0 stetig ist. Dies ist notwendig, um die Existenz der Ableitung zu gewährleisten. Wenn $f(x)$ in x_0 nicht stetig ist, kann die Ableitung nicht existieren.

Die zweite Bedingung ist, dass die Funktion $f(x)$ in der Umgebung von x_0 differenzierbar ist. Dies bedeutet, dass der Grenzwert $\lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x_0+h) - f(x_0)}{h}$ existieren muss. Wenn dieser Grenzwert nicht existiert, ist die Funktion in x_0 nicht differenzierbar.

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h}$$

Die dritte Bedingung ist, dass die Funktion $f(x)$ in der Umgebung von x_0 zweimal differenzierbar ist. Dies ist notwendig, um die Existenz der zweiten Ableitung zu gewährleisten. Wenn $f(x)$ in x_0 nicht zweimal differenzierbar ist, kann die zweite Ableitung nicht existieren.

Die vierte Bedingung ist, dass die Funktion $f(x)$ in der Umgebung von x_0 dreimal differenzierbar ist. Dies ist notwendig, um die Existenz der dritten Ableitung zu gewährleisten. Wenn $f(x)$ in x_0 nicht dreimal differenzierbar ist, kann die dritte Ableitung nicht existieren.

Die fünfte Bedingung ist, dass die Funktion $f(x)$ in der Umgebung von x_0 viermal differenzierbar ist. Dies ist notwendig, um die Existenz der vierten Ableitung zu gewährleisten. Wenn $f(x)$ in x_0 nicht viermal differenzierbar ist, kann die vierte Ableitung nicht existieren.

Die sechste Bedingung ist, dass die Funktion $f(x)$ in der Umgebung von x_0 fünfmal differenzierbar ist. Dies ist notwendig, um die Existenz der fünften Ableitung zu gewährleisten. Wenn $f(x)$ in x_0 nicht fünfmal differenzierbar ist, kann die fünfte Ableitung nicht existieren.

Verfahren erhalten. Beispiel: Schwere Best. bei der Kinetik eines
von dem bekannten Halbwertszeitwert $T_{1/2}$ ausgeht und man
den dann physikalischen Vorgang verstehen. Beispiel: Schwere
Best. bei der Kinetik des von dem bekannten Halbwertszeitwert $T_{1/2}$
ausgehend. Beispiel: Schwere Best. bei der Kinetik des von dem
bekannten Halbwertszeitwert $T_{1/2}$ ausgeht.

Das Verfahren der Halbwertszeitbestimmung für α - und β -
Strahlung ist ein Beispiel für eine Halbwertszeitbestimmung.
Es ist das Verfahren, bei dem man $T_{1/2}$ und $T_{1/2}$ $T_{1/2}$ $T_{1/2}$ $T_{1/2}$
kennt. Beispiel: Schwere Best. bei der Kinetik des von dem
bekannten Halbwertszeitwert $T_{1/2}$ ausgeht. Beispiel: Schwere
Best. bei der Kinetik des von dem bekannten Halbwertszeitwert $T_{1/2}$
ausgehend. Beispiel: Schwere Best. bei der Kinetik des von dem
bekannten Halbwertszeitwert $T_{1/2}$ ausgeht.

Beispiel: Schwere Best. bei der Kinetik des von dem
bekannten Halbwertszeitwert $T_{1/2}$ ausgeht. Beispiel: Schwere
Best. bei der Kinetik des von dem bekannten Halbwertszeitwert $T_{1/2}$
ausgehend. Beispiel: Schwere Best. bei der Kinetik des von dem
bekannten Halbwertszeitwert $T_{1/2}$ ausgeht.

Beispiel: Schwere Best. bei der Kinetik des von dem
bekannten Halbwertszeitwert $T_{1/2}$ ausgeht. Beispiel: Schwere
Best. bei der Kinetik des von dem bekannten Halbwertszeitwert $T_{1/2}$
ausgehend. Beispiel: Schwere Best. bei der Kinetik des von dem
bekannten Halbwertszeitwert $T_{1/2}$ ausgeht.

Beispiel: Schwere Best. bei der Kinetik des von dem
bekannten Halbwertszeitwert $T_{1/2}$ ausgeht. Beispiel: Schwere
Best. bei der Kinetik des von dem bekannten Halbwertszeitwert $T_{1/2}$
ausgehend. Beispiel: Schwere Best. bei der Kinetik des von dem
bekannten Halbwertszeitwert $T_{1/2}$ ausgeht.

Beispiel: Schwere Best. bei der Kinetik des von dem
bekannten Halbwertszeitwert $T_{1/2}$ ausgeht. Beispiel: Schwere
Best. bei der Kinetik des von dem bekannten Halbwertszeitwert $T_{1/2}$
ausgehend. Beispiel: Schwere Best. bei der Kinetik des von dem
bekannten Halbwertszeitwert $T_{1/2}$ ausgeht.

Beispiel: Schwere Best. bei der Kinetik des von dem
bekannten Halbwertszeitwert $T_{1/2}$ ausgeht. Beispiel: Schwere
Best. bei der Kinetik des von dem bekannten Halbwertszeitwert $T_{1/2}$
ausgehend. Beispiel: Schwere Best. bei der Kinetik des von dem
bekannten Halbwertszeitwert $T_{1/2}$ ausgeht.

Zum Schluß sei noch ein Vorteil der Kunststoffszintillatoren erwähnt, der allerdings für unsere Messungen unerheblich ist: Ihre Totzeiten liegen im Nanosekundenbereich. NE 102 A hat nur eine Totzeit von 1,2 ns.

2.3.3 Guß der Apparatur und weitere Bearbeitung

Die Betrachtung der Szintillationseigenschaften von Kunststoffszintillatoren zeigt, daß es möglich sein sollte, angemessene Zählausbeuten für α - und schwache β -Strahlen zu erhalten. Es kann also mit der Herstellung einer Apparatur aus unpolymerisiertem NE 102 A begonnen werden.

Zum Guß des Rohlings der neuen Apparatur wurde eine Form aus poliertem Plexiglas mit den Maßen 300 · 30 · 30 gebaut, in deren Längsachse ein polierter Teflonstab von etwa 3 mm Durchmesser eingespannt war.

Der käufliche unpolymerisierte Kunststoffszintillator NE 102 A besteht aus der Grundsubstanz, einem Polymerisator und einem peroxidischen Copolymerisator. Diese drei Substanzen wurden nach Vorschrift kräftig durchmischt.

Die Grundsubstanz, ein Styrolabkömmling, ist ohne Polymerisatorzusatz bis zu vier Wochen stabil und beginnt dann langsam zu polymerisieren. Leider war die verwendete Lieferung nicht mehr ganz dünnflüssig, so daß auf ein Durchblasen mit Reinstickstoff zur Beseitigung des störenden Sauerstoffs verzichtet werden mußte. Es bestand die Gefahr, daß ein großer Teil der Gasblasen im Harz geblieben wäre.

Die gut durchgeführte Mischung der drei Bestandteile wurde in die Form gegossen und zwölf Tage lang bei Temperaturen zwischen 25 und 50° C senkrecht stehend aufbewahrt.

Anschließend war das Harz mit dem Fingernagel kaum zu ritzen.

Auf Grund des Volumenverlustes von etwa 15 % bei der Polymerisation hatte sich die Oberfläche etwas gesenkt. Außerdem hatte sich um den Teflonstab eine dünne Gashaut abgesetzt, so daß die Zentralbohrung größer als geplant und im Durchmesser nicht konstant ausfiel. Allerdings traten hier keine später störenden Unstetigkeiten auf.

Das Harz war glasklar und hatte sich nur oben, wo es in direktem Kontakt mit der Luft stand, bis in etwa 1 cm Tiefe getrübt.

Nun wurde die ganze Apparatur bei 80°C für 48 Stunden in einen Trockenschrank gebracht. Hier färbte sich die bisherige Trübung gelb-braun.

Danach konnten die Form und der Teflonstab leicht entfernt werden. Die Oberflächen des quaderförmigen Kunststoffszintillators waren so glatt, daß sie nicht mehr poliert zu werden brauchten.

Nun wurde an einer Längsseite bis auf zwei Quader von 15 mm Höhe im Abstand von 120 mm der Kunststoff bis dicht an die Zentralbohrung abgefräst. Danach wurde diese Zentralbohrung oben erweitert und hier ein Elektrodenraum aus Glas eingeklebt. Am unteren Ende wurde eine Cd-Elektrode mit Uhu-plus befestigt.

Abbildung 1 zeigt die so fertiggestellte Apparatur. Hier wird angedeutet, daß die stehengebliebenen Quader als Szintillationskristalle dienen sollen. An ihren glatten Stirnflächen werden zwei Photomultiplier vom Typ FH 421 AS angesetzt.

Zur Lichtabschirmung befindet sich die gesamte Apparatur in einem lichtdichten, doppelwandigen Luftthermostaten, der es erlaubt, die Innentemperatur auf $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ zu stabilisieren. Diese Kunststoffszintillatorapparatur wird im folgenden als Zelle I bezeichnet.

Eine später von der Firma Nuclear Enterprises gefertigte Zelle

DETEKTORZELLE FÜR α - UND SCHWACHE

β -STRAHLEN

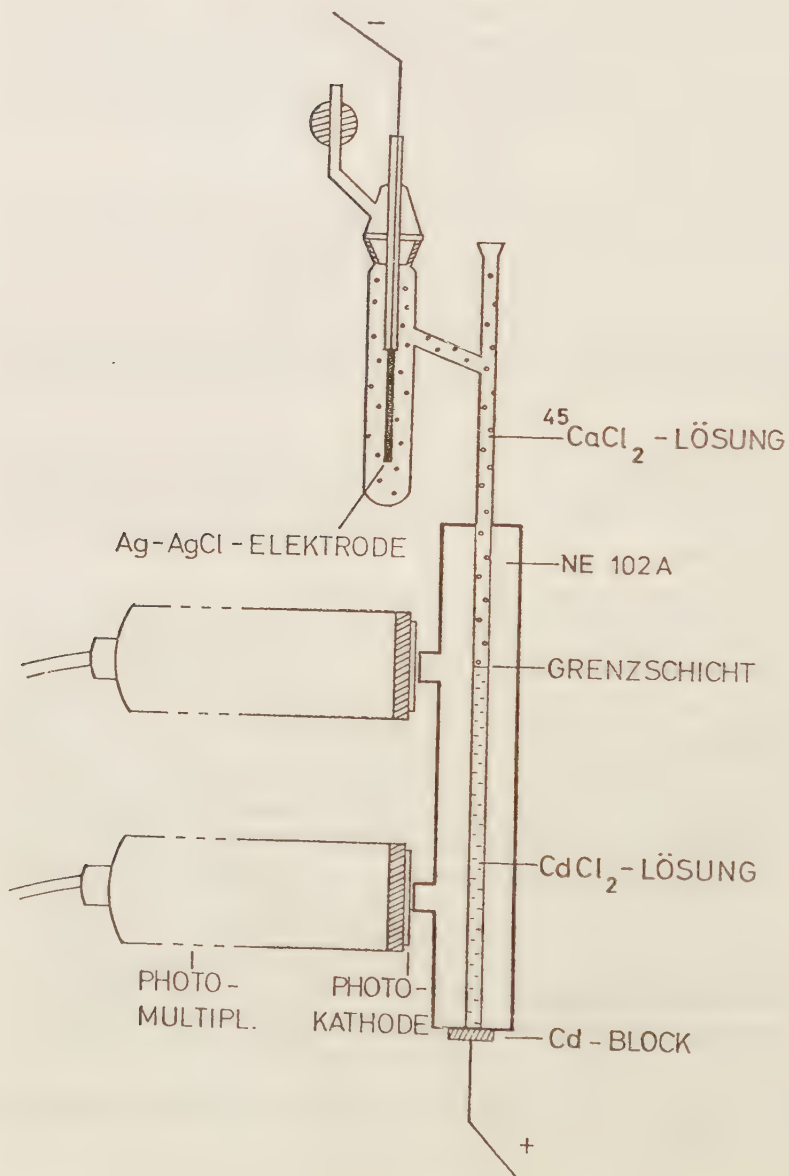


ABB. 1

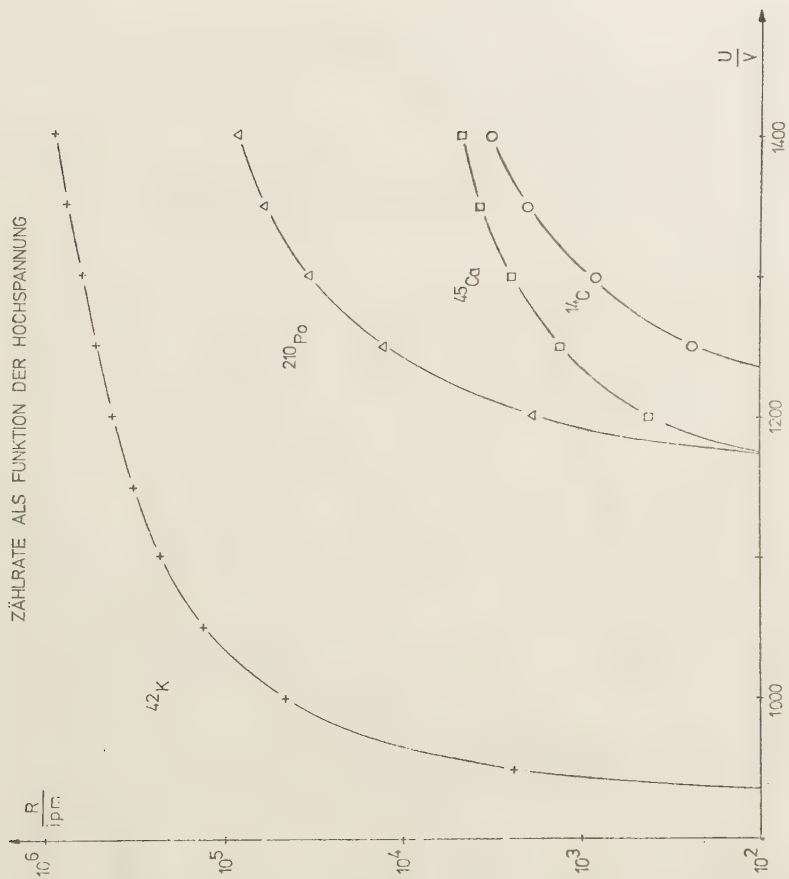


ABB. 2

ZÄHLRATE ALS FUNKTION DER HOCHSPANNUNG FÜR ^{210}Po



ABB. 3

mit den Außenmaßen 300 • 25 • 25 und der Zentralbohrung von 0,125 Zoll Durchmesser wird Zelle II genannt.

2.4 Prüfung der Apparatur

2.4.1 Überprüfung der Szintillationseigenschaften

2.4.1.1 Charakteristiken der Detektorzelle mit verschiedenen Radioisotopen

Die Zelle I wurde in eine Metallhalterung gesteckt, die die Photomultiplier vor den Zählquadranten fixieren sollte. Die Halterung bestand aus einer Platte mit zwei Löchern und einer Spannvorrichtung zum Andrücken der Apparatur. Zwischen Zählquadranten und Photomultiplier befand sich ein ca. 1 mm breiter Luftspalt, der natürlich die Zählzählrohr etwas erniedrigte.

Sodann wurden mit ^{14}C -, ^{45}Ca - und ^{42}K -Lösungen von jeweils $3\text{ }\mu\text{Ci ml}^{-1}$ Aktivitätskonzentration die Charakteristiken aufgenommen (App. Daten: Verstärkung 100, Schwelle 20). Abb. 2 zeigt deutlich, daß mit abnehmender β -Energie - die zugehörigen maximalen β -Energien sind: für ^{42}K 3,58 MeV, für ^{45}Ca 0,250 MeV und für ^{14}C 0,155 MeV - die Einsatzspannung stark ansteigt und die Zählzählrohr absinkt. Um den Multiplier zu schonen, wurden die späteren Überführungsmessungen mit ^{14}C bei vollkommen heruntergestellter Schwelle und voll geöffnetem Kanal mit $\pm 50\%$ im differentiellen Zählbetrieb durchgeführt. Bei 1300 Volt konnte die Zählzählrohr dadurch etwa um den Faktor 10 gesteigert werden.

Anschließend wurde in einer α -Glovebox die Charakteristik von Zelle I mit einer ^{210}Po -Lösung von $10\text{ }\mu\text{Ci ml}^{-1}$ Aktivitätskonzentration aufgenommen (s. Abb. 3, App. Daten: Verstär-

kung 100, Schwelle 20). Die Zelle befand sich samt Multiplier in einem lichtdichten Metallkasten in der Glovebox, der Multiplier war in direktem Kontakt mit dem Zählquader. Daher lassen sich die Lichtausbeuten von α - und β -Strahlern nicht vergleichen.

Wenn man aber - wie oben ausgeführt - bedenkt, daß die α -Strahlung des ^{210}Po einer β -Strahlung von etwa 0,380 MeV entspricht, so sollte die Kurve für ^{210}Po oberhalb der des ^{45}Ca und unterhalb der des ^{42}K liegen. Rechnet man nun die Werte für ^{210}Po auf eine Aktivitätskonzentration von $3\mu\text{Ci ml}^{-1}$ um und trägt sie in Abb. 2 ein, so sieht man, daß diese Forderung erfüllt ist. Für Zelle II sehen alle Charakteristiken entsprechend aus.

2.4.1.2 Empfindlichkeit der neuen Detektorzelle

Nachdem nun feststeht, daß die Zellen schwache β -Strahler und auch α -Strahler in ausreichendem Maße registrieren, ist zu klären, bis zu welchen Aktivitätskonzentrationen hinab eine Auswertung von Messungen möglich ist.

Zu diesem Zweck wurde die Nettoimpulsrate R_n als Funktion der Aktivitätskonzentration der Meßlösung bestimmt.

In Zelle II wurden ^{42}K -Lösungen zwischen einer Aktivitätskonzentration von $3,1\mu\text{Ci ml}^{-1}$ und $0,067\mu\text{Ci ml}^{-1}$ bei gleichbleibenden apparativen Daten gemessen. Es zeigt sich, daß die Zählrate proportional der Aktivitätskonzentration ist (s. Abb. 4, App. Daten: $U = 1200\text{ V}$, Verstärkung 100, Schwelle 20). Die Empfindlichkeit beträgt bei den gewählten Bedingungen etwa $2,6 \cdot 10^5\text{ ipm } \mu\text{Ci}^{-1}\text{ ml}$. Aus der Darstellung ist ersichtlich, daß im Falle von ^{42}K als Leitisotop die Detektorzelle noch bei Aktivitätskonzentrationen unterhalb $0,05\mu\text{Ci ml}^{-1}$ ausreichend hohe Impulsraten für eine befriedigende Kurvenauswertung liefert.

ZÄHLRATE ALS FUNKTION DER AKTIVITÄTSKONZENTRATION

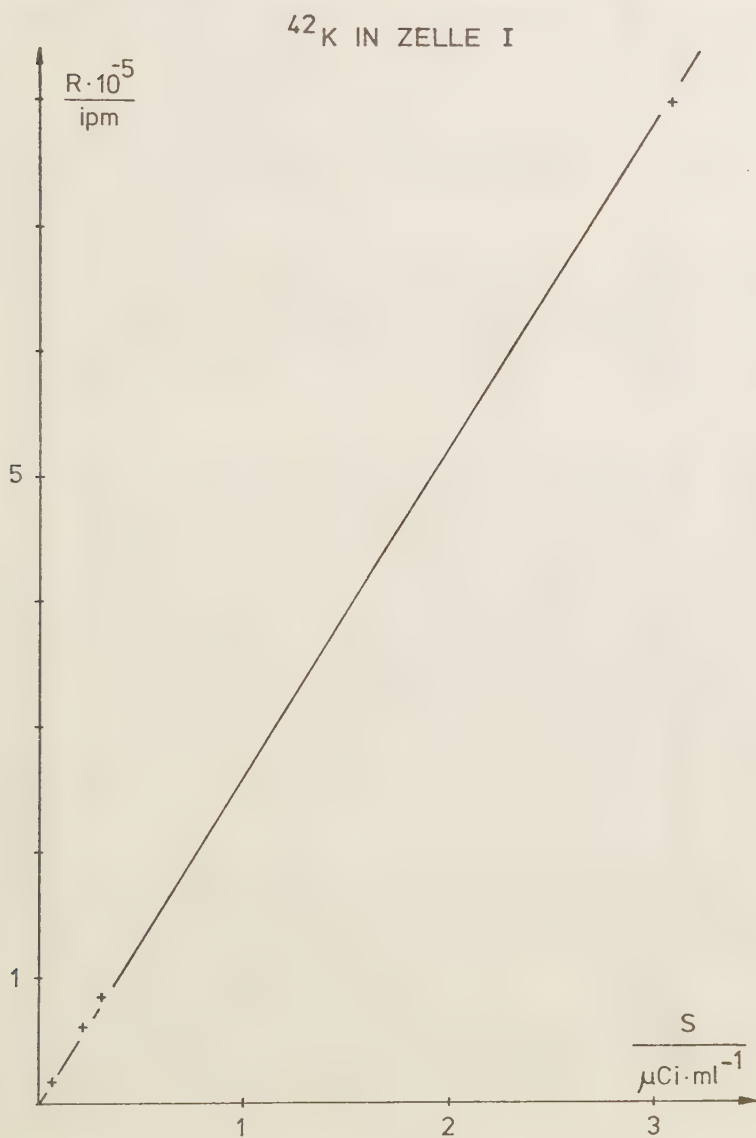


ABB. 4

ZÄHLRATE ALS FUNKTION DER AKTIVITÄTSKONZENTRATION

^{14}C IN ZELLE I

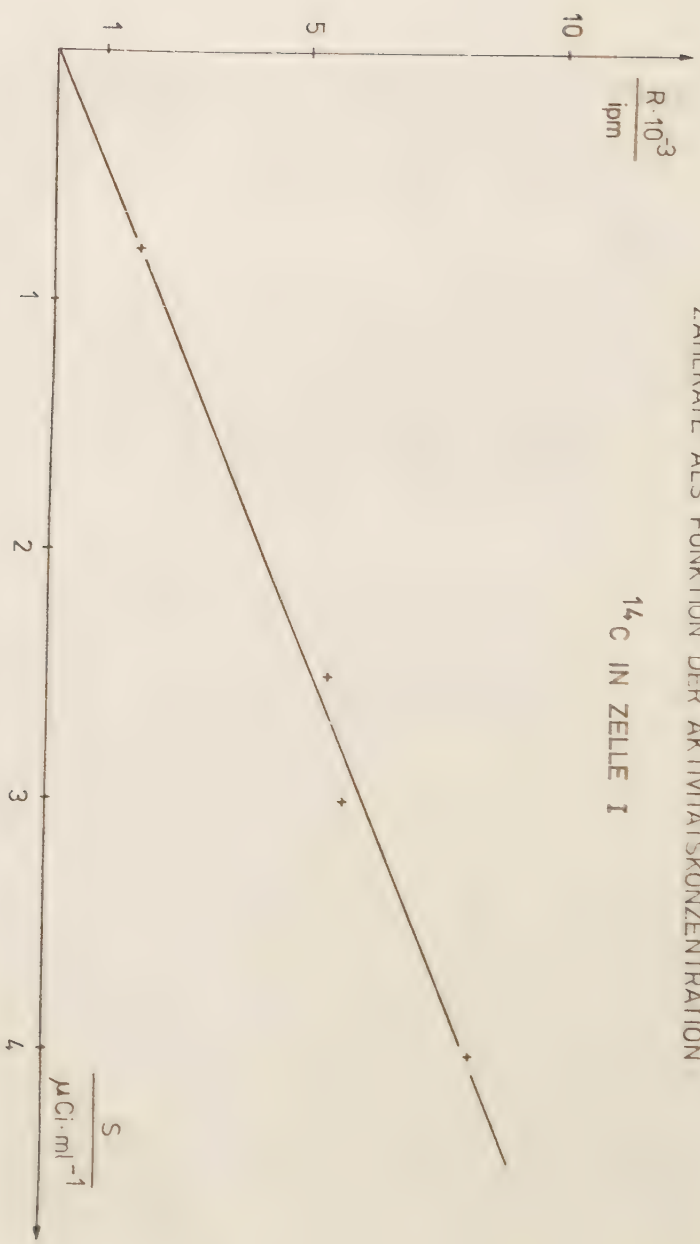


ABB. 5

Das Ergebnis eines gleichen Versuchs mit ^{14}C -Lösungen verschiedener Aktivitätskonzentrationen in Zelle I ist in Abb. 5 wiedergegeben. Die Meßdaten wurden hier - wie oben beschrieben - zur Ausbeuteerhöhung abgeändert ($U = 1300\text{ V}$, Verstärkung 100, Schwelle 20, Kanalbreite $\pm 50\%$). Auch für ^{14}C ergibt sich eine lineare Abhängigkeit, doch ist der Anstieg wesentlich geringer und beträgt mit etwa $2000\text{ ipm } \mu\text{Ci}^{-1}\text{ ml}$ nur ungefähr 1 % dessen von ^{42}K .

Man erkennt, daß Messungen unterhalb einer Aktivitätskonzentration von $1\text{ } \mu\text{Ci ml}^{-1}$ wegen des zu erwartenden, sehr kleinen Zählratensprungs beim Grenzsichtdurchgang nur noch schwer auswertbar sein dürften, wie auch weiter unten gezeigt werden wird.

2.4.1.3 Die Abhängigkeit des Verhältnisses Zählrate zu Nulleffekt von der Hochspannung

Schließlich wurde noch versucht, Klarheit über das günstigste Verhältnis von Zählrate zu Nulleffekt der Meßanordnung zu ermitteln. Dieses Verhältnis ist vor allen Dingen dann wichtig, wenn man den Grenzsichtdurchgang über das Katometer und einen Schreiber registriert, wie es bei allen Messungen zu Kontrollzwecken geschah. Wenn man das günstigste Verhältnis kennt, kann man die Schreiberbreite optimal für den Zählratensprung einsetzen.

Abb. 6 zeigt die Auftragung des Verhältnisses von Zählrate zu Nettorate als Funktion der um die Einsatzspannung verminderten Arbeitsspannung. Für die beiden reinen β -Strahler ^{45}Ca und ^{14}C zeigt sich ein deutliches Maximum bei Spannungen von etwa 150 V oberhalb der Einsatzspannung.

Zusätzlich wurde noch eine ^{238}U -Lösung vermessen. Dieses ^{238}U stand im radiochemischen Gleichgewicht mit seinen Tochterrele-

$\frac{R}{R_0}$ ALS FUNKTION VON $U - U_E$

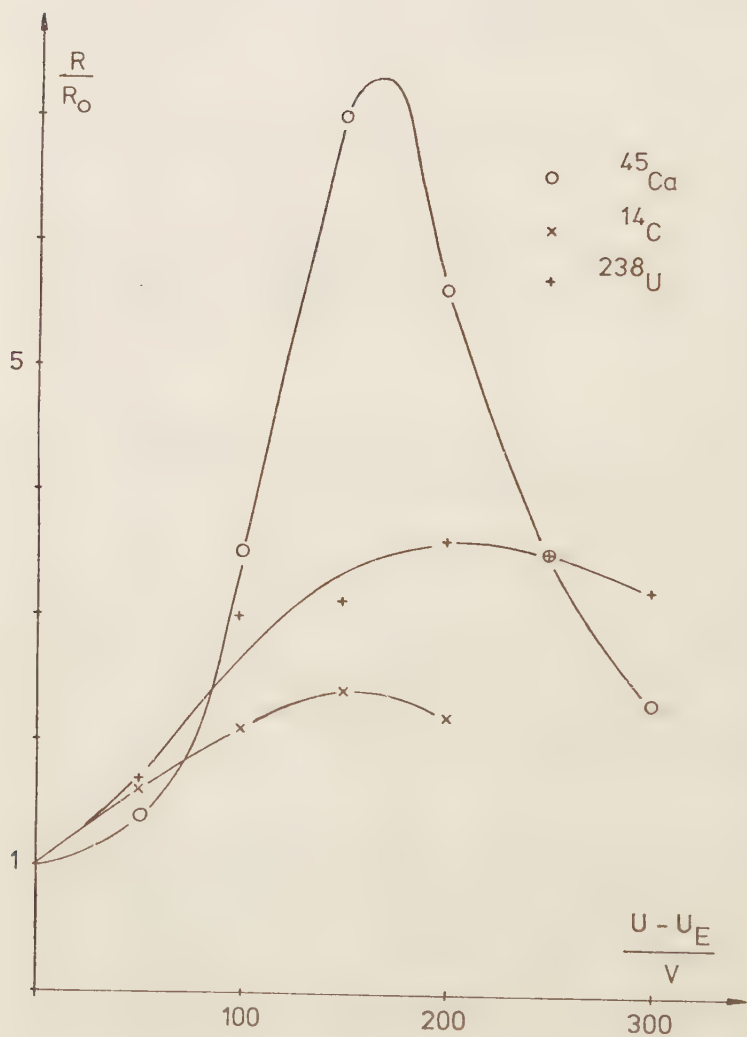


ABB. 6

menten und ist also nicht als reiner α -Strahler zu betrachten. Sein günstigstes Verhältnis von Zähl- zu Netto-rate lag etwa 200 V oberhalb der Einsatzspannung.

In Verbindung mit Abb. 2 erkennt man, daß die optimalen Hochspannungen für die Messung schwacher β -Strahlen in einem Bereich liegen, der den von den Herstellern als obere Grenze für die Dauerbelastung von Photomultipliern angegebenen Werten recht nahe kommt.

So wurde auch an einer Szintillationssonde nach mehrmonatigem Betrieb eine deutliche Zunahme des Dunkelstromes im Bereich über 1300 V beobachtet, die schließlich zur Erneuerung des Photomultipliers zwang.

2.4.1.4 Abhängigkeit der Szintillationslichtausbeute von der maximalen Energie der β -Strahlung

Wie in Kapitel 2.3.2 erwähnt, konnte W. Schött (23, 25) zeigen, daß für reine β -Strahlung bei Plastik-Szintillatoren eine lineare Abhängigkeit zwischen Szintillationslichtausbeute und maximaler β -Energie besteht. Es sollte nun zum Schluß geprüft werden, ob diese Proportionalität auch in der selbstgegossenen Detektorzelle zu beobachten ist.

Voraussetzung dazu ist, daß das Verhältnis aus dem Wirkungsgrad η der Zählordnung und der Ansprechwahrscheinlichkeit ϵ_p des Detektors, die laut Literatur proportional der Szintillationslichtausbeute S_β sein soll, für die betrachteten β -Energien konstant bleibt.

Es gilt:

$$\eta = f_G \cdot f_A \cdot f_{RS} \cdot f_{CA} \cdot \epsilon_3 \quad (64)$$

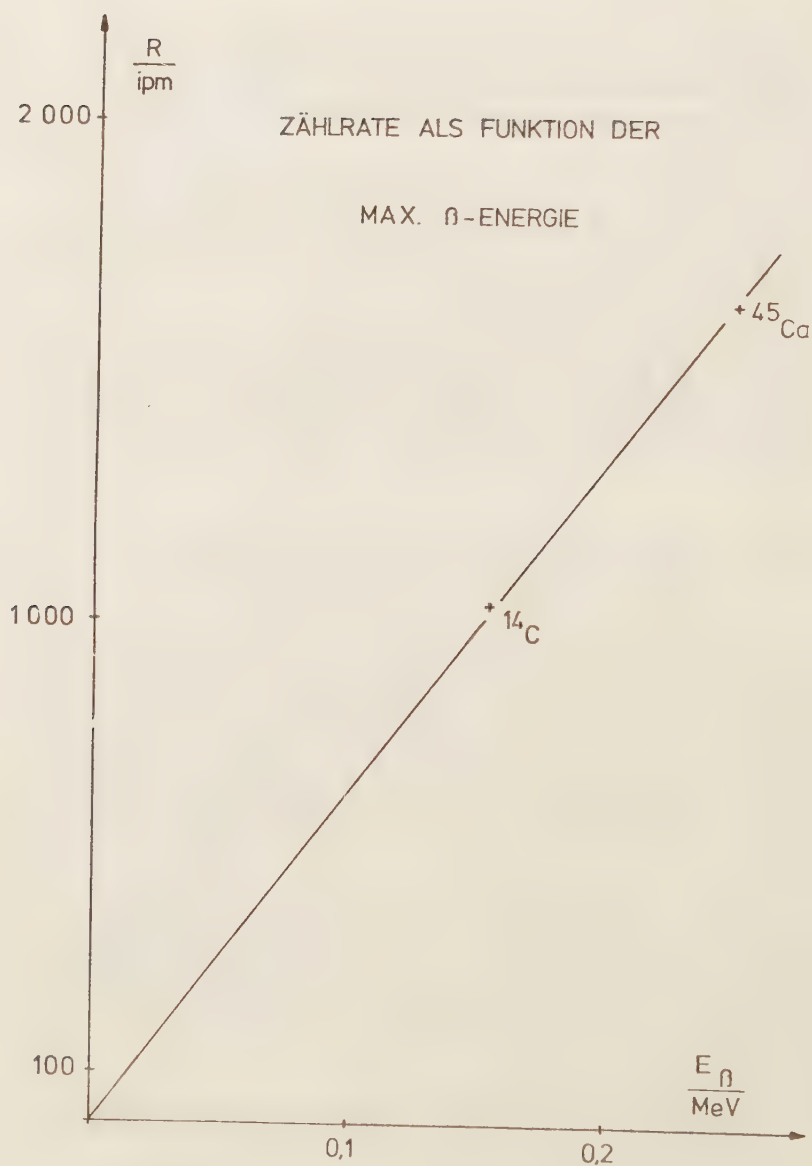


ABB. 7

Hierbei ist f_G der Geometrie-, f_A der 'Absorptions'- (besser Schwächungsfaktor), f_{SA} der 'Selbstabsorptions'- und f_{RS} der Rückstreufaktor.

Da die Messungen bei gleichen Bedingungen, also unter gleicher Geometrie, praktisch gleicher Dichte der Lösungen und gleichen apparativen Daten durchgeführt wurden, darf man annehmen, daß die Faktoren in Gleichung (64) konstant bleiben.

Gemessen wurden Lösungen von $1 \mu\text{Ci ml}^{-1}$ Aktivitätskonzentration von ^{14}C und ^{45}Ca bei gleichbleibenden Einstelldaten am Zählgerät ($U = 1360 \text{ V}$, Schwelle 20). Die gemessenen Zählraten sind dann proportional der Szintillationslichtausbeute für die verschiedenen β -Energien.

Abb. 7 zeigt, daß die so gewonnenen Zählraten, gegen die maximalen β -Energien der beiden Strahler aufgetragen, eine Gerade ergeben, die durch den Koordinatenursprung verläuft. Die Detektorapparatur entspricht also auch in diesem Falle den theoretischen Anforderungen.

2.4.2 Überprüfung der Ausblendeigenschaften

2.4.2.1 Simulierung einer Grenzschrift mit ^{45}Ca und ^{210}Po

Nachdem Klarheit geschaffen war, daß und bis zu welchen Aktivitätskonzentrationen hinab schwache β -Strahler und auch - Strahler mit der neuen Detektorzelle registriert werden können, sollte versucht werden, festzustellen, wie gut man mit den an einer Längsseite der Zelle stehengelassenen Zählquaddern einen Grenzschriftdurchgang verfolgen kann.

Es wurde zunächst die Zelle I schrittweise mit einer Lösung von $^{45}\text{CaCl}_2$ (Aktivitätskonzentration $3 \mu\text{Ci ml}^{-1}$) gefüllt. Die Füllhöhe wurde mit Hilfe eines an die Apparatur geklebten

ZÄHLRATE ALS FUNKTION DER FÜLLHÖHE

^{45}Ca IN ZELLE I

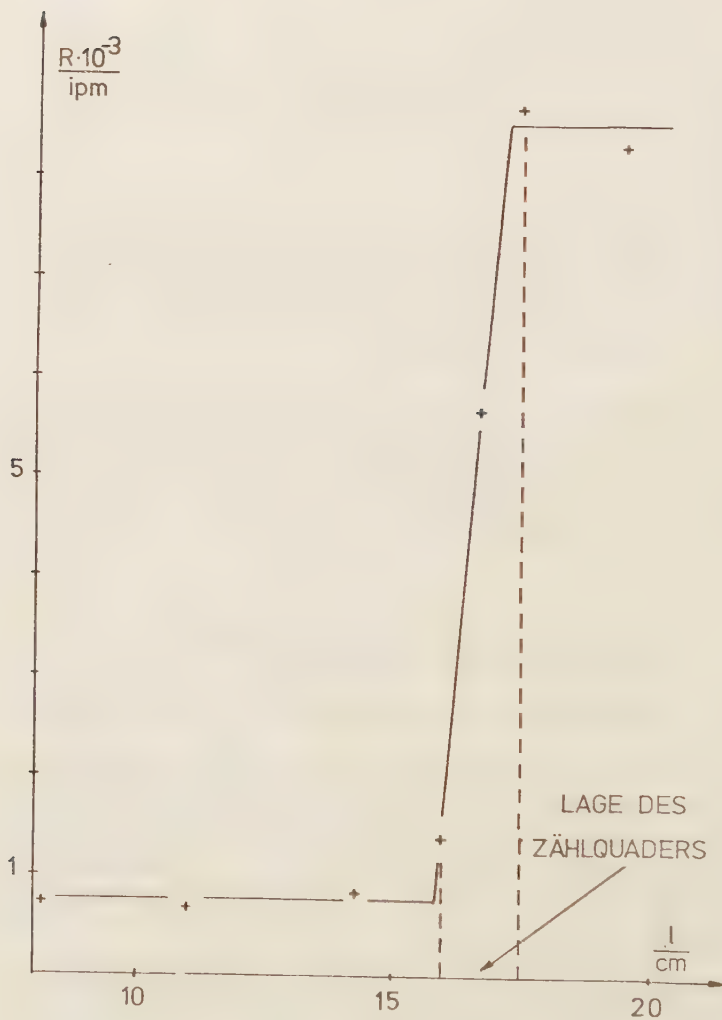


ABB. 8

Streifens Millimeterpapier bestimmt und die Zählrate gemessen. Abb. 8 zeigt den Verlauf der Zählraten in Abhängigkeit von der Füllhöhe (App. Daten: U = 1300 V, Verstärkung 100, Schwelle 20).

Auf der Abszisse ist zusätzlich die Lage des Zählquaders markiert. Man sieht, daß sich die Zählrate im Bereich des Quaders von etwa 1000 auf ca. 9000 ipm steigert. Der Sprung ist erheblich steiler als bei den bisherigen Meßanordnungen zur Messung von starken β -Strahlen oder γ -Strahlen.

Ein gleicher Versuch wurde mit einer Lösung von ^{210}Po durchgeführt. Diese Arbeiten geschahen wieder in der Glovebox. Die Meßzelle befand sich mit dem Photomultiplier in einem lichtdichten Metallkasten.

Aus Zweckmäßigkeitsgründen wurde die Lösung portionsweise aus einer Kolbenbürette mit 0,01 ml-Unterteilung mittels eines Kapillarschlauches zugegeben. Zur Simulierung einer Grenzsicht war die Po-Lösung mit Petroläther überschichtet.

Diese Messungen scheiterten zunächst daran, daß die Zählrate bei ein und derselben Füllhöhe kontinuierlich anstieg. Der Grund konnte nach kurzer Überlegung gefunden werden. Die Halbwertszeit des ^{210}Po beträgt 138,4 d; das heißt, daß 1 mCi ^{210}Po eine Masse von etwa $3 \cdot 10^{-12}$ g hat. Bei einer spezifischen Aktivität von $10 \mu\text{Ci ml}^{-1}$ enthält also 1 ml der $^{210}\text{Po}(\text{NO}_3)_4$ -Meßlösung nur etwa $7 \cdot 10^{-14}$ g Substanz.

Der beobachtete Effekt läßt sich also zwanglos aus einer fortwährenden Adsorption von ^{210}Po -Ionen aus der Lösung an die Wand der Meßzelle erklären. Ein weiteres Indiz war die große Schwierigkeit, die Aktivität - vor allem nach längerer Zeit (etwa 30 min und mehr) - aus der Zelle zu entfernen.

Obwohl der Kunststoffszintillator kaum benetzbar ist und alle anderen Nuklide sich sehr leicht durch mehrmaliges Ausspülen

ZÄHLRATE ALS FUNKTION DES FÜLLVOLUMENS

^{210}Po IN ZELLE II

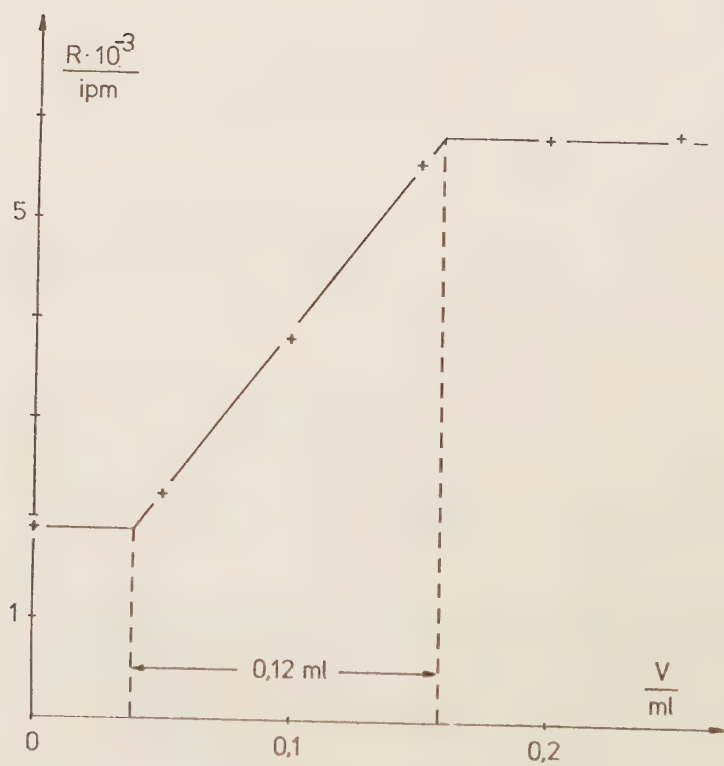


ABB. 9

mit destilliertem Wasser fast vollständig beseitigen ließen, gelang dies bei ^{210}Po erst nach vielen Spülungen und langem mit HNO_3 -sauren konzentrierten $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen, die wegen der chemischen Verwandtschaft von Bi und Po als Dekontaminationslösung benutzt werden konnten.

Die Adsorptionseffekte wurden merklich geringer, nachdem zu den $^{210}\text{Po}(\text{NO}_3)_4$ -Lösungen $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ als Trägersubstanz zugegeben worden war; vollständig ließen sie sich aber nicht beseitigen. Allerdings dürfte man diese Schwierigkeiten, die ja bei ^{42}K oder ^{45}Ca auch nicht auftraten, bei echten Meßlösungen mit analytischen Konzentrationen um $1 \cdot 10^{-3}$ n nicht erwarten.

Um also aussagefähige und reproduzierbare Meßwerte zu erhalten, kam es darauf an, möglichst schnell und gleichmäßig zu arbeiten. Das Ergebnis dieser Bemühungen zeigt Abb. 9 (App. Daten: $U = 1300$ V, Verstärkung 100, Schwelle 20).

Aufgetragen wurde die Zählrate als Funktion des zugegebenen Volumens an $^{210}\text{Po}(\text{NO}_3)_4$ -Lösung. Auch in diesem Falle zeigt sich ein deutlicher Zählratensprung, der sich über etwa 0,12 ml hinzieht. Dies ist auch etwa das Volumen, das sich im Meßrohr der Zelle II genau vor dem Zählquader befindet.

Nun ist es nicht verwunderlich, daß sowohl die Übersichtungsversuche mit ^{45}Ca als auch die mit ^{210}Po als Ergebnis zeigen, daß der Zählratenverlauf sich dann und nur dann ändert, wenn die Grenzschicht das direkt vor den Zählquadrern liegende Volumen passiert.

Sowohl die schwache β -Strahlung des ^{45}Ca als auch die α -Strahlung des ^{210}Po haben eine so geringe Reichweite in NE 102 A, daß aus anderen Teilen des Meßrohres keine Störstrahlung in die Zählquader eindringen kann. Es muß nur dafür gesorgt werden, daß auch durch Reflexionen kein nennenswerter Anteil außerhalb der Zählquader in der Detektorzelle erzeugter Lichtblitze in die Photomultiplier gelangt. Zu diesem Zwecke wurde die Zelle

um die Quader herum mit schwarzem Tape abgeklebt.

2.4.2.2 Die Ausblendeigenschaften der Detektorzelle bei wandernden Grenzschichten

Es ist zu erwarten, daß eine Grenzschicht zwischen einer inaktiven und einer aktiven Lösung, die mit einem schwachen, reinen β -Strahler oder einem α -Strahler markiert ist, bei gleichmäßiger Wanderung einen streng linearen Verlauf der Zählratenänderung zeigt und die Abknickpunkte genau an der Stelle hat, an der die Grenzschicht den Zählquader erreicht und ihn wieder verläßt.

Besitzt die Strahlung des Leit isotops einen γ -Anteil, so wird natürlich die γ -Strahlung als Störstrahlung wirken und die Zählratenkurve verflachen. Die Abknickpunkte gehen dann in gekrümmte Übergangsbereiche über, und der Beginn der Zählratenwanderung liegt je nach γ -Strahlungsanteil mehr oder weniger weit von dem Eintritt der Grenzschicht in den Quader entfernt. Die Kurvenform nähert sich der für Grenzschichtdurchgänge von γ -Strahlern bei NaJ-Kristallen.

Allerdings ist der Störeffekt in diesem Fall geringer, die Kurve wird nicht übermäßig weit auseinandergezogen, da die Kunststoffszintillatoren wegen ihrer geringen Kernladungszahl nicht sehr viel γ -Strahlung absorbieren.

Zur Prüfung dieser Überlegungen wurden alle Überführungsmessungen in der Weise ausgewertet, daß jeweils die Zeit t_D zwischen Beginn und Ende eines Durchgangs durch die Halbwertzeit t_H , also die Zeit zwischen den Mittelpunkt beider Grenzschichtdurchgänge, dividiert wurde. t_D wurde als Differenz der Schnittpunkte der beiden waagerechten vor und nach dem Sprung und dem verlängerten linearen Abfall im Sprung ermittelt.

Tabelle 1

Ausblendwirkung der Detektorzellen I und II

Nuklid	Nr. der Messung	Zelle	$\frac{t_D}{\text{min}}$	$\frac{t_M}{\text{min}}$	$\frac{t_D}{t_M}$	$\frac{t_D}{t_M}$
^{14}C	4	I	22,0	191,2	0,115	0,117
	5	I	23,3	182,0	0,128	
	10	I	22,0	177,7	0,129	
	11	I	23,7	195,0	0,122	
	12	I	26,4	216,7	0,122	
	14	I	22,5	176,6	0,127	
	16	I	25,0	223,0	0,113	
^{45}Ca	2	I	24,4	217,9	0,112	
	3	I	11,0	101,8	0,108	
	4	I	8,4	82,4	0,102	
	6	I	10,3	98,1	0,105	
	7	I	10,2	95,6	0,107	
	13	I	18,8	177,0	0,106	
	14	I	19,7	177,0	0,111	
	15	II	24,5	175,0	0,140	
	16	I	17,0	161,5	0,105	
	17	II	22,0	165,5	0,133	
	18	II	23,0	169,5	0,135	
^{42}K	2	II	20,0	145,0	0,138	0,149
	6	II	19,9	145,8	0,136	
	16	II	20,3	167,3	0,121	
	17	I	21,3	157,7	0,135	
	18	II	32,6	175,9	0,185	
	19	I	22,0	143,2	0,152	
	20	II	21,4	143,1	0,150	
	23	I	24,1	150,3	0,160	
	24	I	26,3	162,7	0,161	

Wie oben beschrieben, sind die Quaderhöhen bei beiden Apparaturen 15 mm, die Längen der Meßstrecken 120 mm. Man erwartet also ein Verhältnis von $t_D/t_M = 15/120 = 0,125$ für schwache, reine β -Strahler wie ^{14}C und ^{45}Ca . Bei β -Strahlern mit γ -Untergrund wie ^{42}K sollte dieses Verhältnis etwas größer sein.

Die Tabelle 1 zeigt nun, daß für alle Messungen mit reinen β -Strahlern das die Ausblendwirkung charakterisierende Verhältnis etwa 0,12 beträgt. Dieses Verhältnis entspricht ungefähr dem erwarteten Wert. Natürlich ist die Streuung recht groß, denn die Photomultiplier waren nicht bei allen Messungen dieselben und hatten auch nicht immer den exakt gleichen Abstand von den Zählquadern.

Bei ^{42}K mit einer γ -Störstrahlung von 1,52 MeV wird das Verhältnis merklich größer. Es erreicht etwa den Wert 0,15.

Man sieht also, daß die Vorstellung von den Ausblendqualitäten der neuen Meßzelle im Prinzip richtig sind. Man kann die Ausblendung - etwa um dicht hintereinander wandernde, verschiedene Nuklide zu erfassen - dadurch verbessern, daß man einfach die Quaderhöhe erniedrigt. Die Grenze wird nur durch die Aktivität der Meßlösung gesetzt; denn je kleiner der Quader wird, desto geringer wird natürlich auch die Zählausbeute bei gleichbleibender Aktivitätskonzentration.

3 Überführungsmessungen

3.1 Beschreibung der Meßanordnung

Zur Messung von Überführungszahlen nach der Moving-Boundary-Methode in der oben beschriebenen Detektorzelle benötigt man an weiteren Geräten:

1. Zwei Photomultiplier mit einer Halterung für die Arretierung an der Zelle.
2. Ein Zählgerät mit Ratemeter und Druckerausgang sowie variabler Meß- und Pausenzeiteinstellung zur Ermittlung der Meßergebnisse.
3. Einen Drucker und einen Linienschreiber zur Registrierung der Meßergebnisse.
4. Einen Stromkreis, bestehend aus einem Stromkonstanter, einem genauen Amperemeter und zwei reversibel arbeitenden Elektroden.
5. Eine Temperierungseinrichtung, bestehend aus einem Luftthermostaten mit Heizung, Wasserthermostat und Regler.

Als Photomultiplier wurden zwei Sonden FH 421 AS der Firma Friesecke und Höpfner, Erlangen, verwendet. Diese Sonden sind sehr rauscharm und zeigen bei 1300 Volt, voller Verstärkung und ganz heruntergedrehter Schwelle am Zählgerät nur einen durch den Dunkelstrom verursachten Rauschpegel von 15 bis 20 ipm.

Die Multiplier wurden in Metallfassungen eingesteckt, die auf einer Metallplatte befestigt sind. Von der anderen Seite wurde die Detektorzelle so gegen die Platte gedrückt, daß die Zählquader der Zelle durch zwei rechteckige Löcher in der Platte genau vor die Photokathoden der Multiplier gelangten.

Die vom Photomultiplier abgegebenen Impulse wurden in einem

Esone-Zählgerät (Laboratorium Prof. D. Berthold, Wildbad), bestehend aus einem Hochspannungseinschub LB 2411, der Spannungen zwischen 400 und 4200 V liefert, einem Steuerteil LB 2515-3 mit variabler Meß- und Pausenzeit, einem Linearverstärker LB 2501, einem Zeitzähler LB 2502 und einem Ratemeter LB 2432, verarbeitet und gezählt.

Das Ratemeter erlaubt es, bis zu zwei Skalenbereiche zu unterdrücken und kann daher bei hohem Nulleffekt noch relativ kleine Impulsraten gut sichtbar machen.

Die vom Zählgerät gemessenen Impulsraten wurden zugleich am Steuerteil abgenommen und auf einen Kienzle-D21-Drucker sowie vom Ratemeter über ein Potentiometer auf einen Linecomb-Linienschreiber der Firma Hartmann und Braun gegeben. Die Genauigkeit des Papiervorschubs liegt bei $\pm 0,02\%$.

Als Stromquelle wurde ein Gleichstromkonstanthalter JS 120 der Firma North Hills Electronics, New York, benutzt. Er hat einen Strombereich von 100 nA bis 10 mA und variiert die Spannung bis zu 2000 V. Die Stromkonstanz liegt etwa bei $\pm 0,05\%$.

Da der abgegebene Strom nicht mit dem aus dem Konstanter eingestellten Wert identisch ist, wurde zur genauen Strommessung das Amperemeter DX 1 der Firma Marek, Bremen, verwendet. Es gestattet, den Strom auf $\pm 0,03\%$ genau zu messen.

Der Strom wurde an die Meslösung durch zwei verschiedene Elektroden übertragen.

Als Anoden dienten bei allen Messungen unten an die Apparatur mit Uhu-plus geklebte Co- oder Cd-Blöcke. Diese Blöcke geben bei Stromdurchgang Metallionen in die Lösung und erzeugen so die Indikatorlösung (autogenes Verfahren) (57, 58). Als Kathoden wurden in jedem Fall Silber-Silberhalogenid-Elektroden verwendet, die in Schliffkerne (NS 14,5) eingeklebt worden waren. Sie wurden durch Elektrolyse bei geringer Stromstärke (ca. 10 mA)

aus wäßrigen etwa 1 n Halogenwasserstofflösungen hergestellt. Bei den Messungen mit KCl und CaCl_2 wurden Ag/AgCl-Elektroden, bei $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ Ag/AgJ-Elektroden benutzt.

Die verwendeten Metalle hatten eine Reinheit von etwa 99,9 %.

Da Überföhrungszahlen einen Temperaturkoeffizienten von 0,02 % haben, ist für Überföhrungsmessungen nur eine Temperierung der Meßzelle auf $\pm 0,1^\circ \text{C}$ notwendig. Dafür wurde der in (13), (14), (15), (16) und (27) beschriebene Luftthermostat verwendet.

3.2 Eichung des Meßvolumens

3.2.1 Die Methode der Eichung

Zur Bestimmung von Überföhrungszahlen ist - wie in 1.3.1 ausgeführt wurde - die Kenntnis der Konzentration c , der Stromstärke I , der Meßzeit t und des Meßvolumens V notwendig.

Bei den herkömmlichen Verfahren wurde als Meßstrecke gewöhnlich ein KPG-Rohr verwendet, das nach einem von Mac Innes angegebenen Verfahren mit Quecksilber kalibriert werden kann. Diese Eichung läßt sich aus mehreren Gründen bei der neuen Detektorzelle nicht anwenden.

Zunächst ist es sehr schwer, den genauen Mittelpunkt der Zählquader und damit den Fixpunkt für den Grenzsichtdurchgang in der Zelle festzulegen. Dann lassen sich Messungen mit einem Kathetometer wegen der recht großen Wandstärken nur schwierig durchführen. Schließlich wurde schon oben beschrieben, daß die Meßstrecke in Zelle I keinen konstanten Querschnitt hat.

Es ist daher zweckmäßig, durch Messung einer sehr genau bekannten Überföhrungszahl das Meßvolumen nach Gleichung (36) zu be-

rechnen.

Als Eichlösung wurde eine 0,05 n KCl-Lösung verwendet, die mit ^{42}K markiert worden war. Die Messungen wurden nach dem autogenen Verfahren durchgeführt, als Anode diente ein Co-Block. Die Überföhrungszahl dieser Lösung wurde von Longsworth (28) nach dem autogenen Verfahren mit CdCl_2 als Indikator bestimmt.

3.2.2 Herstellung der Lösungen

Als Ausgangssubstanzen für die Lösungen dienten ultrareines KCl 'Suprapur' der Firma E. Merck und doppelt destilliertes Wasser. Die Lösungsherstellung geschah nur durch Wägungen.

Als Waagen wurden benutzt:

1. für die KCl-Einwaagen eine Mikrowaage der Firma Sartorius, Berlin und Göttingen, mit einer Belastbarkeit von 1 g und einer Genauigkeit von ± 5 g;
2. eine Analysenwaage, Typ Selectra-Rapid, der Firma Sartorius mit einer Belastbarkeit von 100 g und einer Genauigkeit von $\pm 0,05$ mg;
3. eine ungedämpfte Analysenwaage der Firma Sartorius mit einer Belastbarkeit von 2 kg und einer Genauigkeit von ± 3 mg.

Sämtliche Wägungen wurden mit einer Luftauftriebskorrektur (29) versehen.

Die zur Umrechnung auf Molaritäten notwendige Dichte d^{25} der 0,05 n KCl-Lösung bei $25,0^\circ\text{C}$ wurde einer Arbeit von G. Jones (30) entnommen. Sie beträgt $d^{25} = 0,99944\text{ g ml}^{-1}$.

Aus den Wägungen von KCl und H_2O berechnet sich die Äquivalentkonzentration nach der Gleichung:

$$c = \frac{d_{\text{KCl}}^{25}}{M_{\text{KCl}} \left(1 + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{KCl}}} \right)} \quad (66)$$

worin M_{KCl} das Molekulargewicht des KCl ist und m die eingewogenen Massen bezeichnet.

Da die Einwaagen eine sehr hohe Genauigkeit haben ($\pm 0,001\%$), macht den größten Fehler das Molekulargewicht des KCl aus. Dieses wird von der Firma Merck und in den Tabellen (59) mit $74,56 \text{ g mol}^{-1}$ angegeben (chemische Skala der Atomgewichte). Man muß also mit einem Fehler von $\pm 0,02\%$ rechnen. Einen gleich großen Fehler haben auch etwa die KCl-Lösungen.

Zur Herstellung der Aktivlösungen wurde KCl auf der Mikrowaage in eine kleine PVC-Bestrahlungsdose eingewogen. Dieses Döschen wurde in Polyäthylenfolie eingeschweißt und am BER-Reaktor im Hahn-Meitner-Institut in Berlin-Wannsee bestrahlt.

Während der Bestrahlung mit thermischen Neutronen werden die im natürlichen Kalium zu $6,88\%$ (60) enthaltenen ^{41}K -Kerne durch die Kernreaktion $^{41}\text{K}(n,\gamma)^{42}\text{K}$ in ^{42}K -Kerne umgewandelt. Das entstandene ^{42}K hat eine Halbwertszeit von $12,5 \text{ h}$ (60).

Als Nebenreaktion wird ^{37}Cl in ^{38}Cl mit einer Halbwertszeit von $37,3 \text{ min}$ umgewandelt. ^{38}Cl hat eine β -Strahlung von $4,81 \text{ MeV}$ und eine γ -Strahlung von $2,16 \text{ MeV}$. Zum Abklingen der ^{38}Cl -Störaktivität wartet man daher etwa 5 bis 6 Stunden, bevor man mit dem bestrahlten KCl arbeitet.

Die Aktivität A der KCl-Probe nach der Bestrahlung berechnet sich nun nach der Gleichung:

$$A = A_{\infty} (1 - e^{-\lambda t_B}) e^{-\lambda t_w} \quad (67)$$

mit

$$A_{\infty} = N \cdot \sigma \cdot \phi \quad (68)$$

Hier bedeuten λ die Zerfallskonstante des ^{42}K , t_B die Bestrahlungs- und t_w die Wartezeit. N ist die Zahl der in der Probe enthaltenen ^{41}K -Kerne, ϕ die Neutronenflußdichte am Bestrahlungsort, in unserem Fall $5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, und σ den Wirkungsquerschnitt, hier $1,3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ (60).

Es wurden zwei verschiedene Einwaagen von etwa 250 mg KCl gemacht. Nach einer Bestrahlungsdauer von 5 Stunden und einer Abklingzeit von etwa 15 Stunden berechnet sich nach obiger Gleichung eine Aktivität der Probe von etwa 250 Ci.

Diese Proben wurden in einem Pb-Behälter mit einer Wandstärke von etwa 5 cm transportiert und hinter einer Pb-Wand von ebenfalls 5 cm Dicke mit Greifern in die zuvor genau abgewogene Wassermenge geworfen. Beobachtet wurde die Operation durch ein 5 cm dickes Pb-Glasfenster, dem noch eine 1 cm dicke Flexiglasscheibe untergelegt war.

Zur Berechnung der Dosisleistung DL hinter der Abschirmung braucht nur die γ -Strahlung von 1,55 MeV berücksichtigt zu werden, die β -Strahlung wird völlig absorbiert. Es gilt:

$$DL = I_\gamma \cdot \frac{A}{r^2} \cdot B \cdot e^{-\mu^* d^*} \quad (69)$$

Dabei ist I_γ die Dosiskonstante, A die Aktivität, r der Abstand der Abschirmung von der Strahlenquelle, B der Zuwachsfaktor, μ^* der Massenschwächungskoeffizient und d^* das Flächengewicht des Absorbers. Im betrachteten Fall sind folgende Zahlenwerte zu verwenden:

$$\begin{aligned} I_\gamma &= 1,3 \text{ R} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mCi}^{-1} \\ A &= 0,25 \text{ mCi} \\ r &= 20 \text{ cm} \\ B &= 4 \\ \mu^* &= 0,05 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \\ d^* &= 57 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \end{aligned}$$

Damit liefert Gleichung (69) eine Dosisleistung von

$$DL = 0,2 \text{ mR} \cdot \text{h}^{-1} \approx 0,2 \text{ mrem} \cdot \text{h}^{-1}.$$

Dieser Wert liegt weit unter der maximal zulässigen Dosisleistung von $2,5 \text{ mrem} \cdot \text{h}^{-1}$.

Die hergestellten Aktivlösungen mit einer Konzentration von $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ haben zu Beginn der Messungen eine Aktivitätskonzentration von $3 - 4 \mu\text{Ci ml}^{-1}$. Es ist möglich, etwa 100 Stunden lang zu messen. Dann sind die spezifischen Aktivitäten auf etwa $40 - 50 \text{ n Ci ml}^{-1}$ gesunken, und die Zählraten werden - wie oben ausgeführt - zu gering.

3.2.3 Durchführung und Auswertung der Eichmessungen

Die Meßzellen wurden mittels einer Kolbenbürette über einen Kapillarschlauch gefüllt. Dabei brauchte nur etwa bis zur halben Höhe Aktivlösung verwendet zu werden. Der Rest wurde mit inaktiver $0,05 \text{ n KCl}$ ebenfalls aus einer Kolbenbürette durch einen Kapillarschlauch aufgefüllt. So gelang es, mit etwa 3 ml Aktivlösung pro Messung auszukommen.

Aus diesem Grunde waren während der Fülloperation und während der Messung auch keine Abschirmmaßnahmen notwendig.

Nach der Füllung wurde eine Ag/AgCl -Elektrode als Kathode auf den Kathodenraum gesetzt. Dann begann nach einer Stunde Temperierung im Luftthermostaten bei $25,0^{\circ} \text{ C}$ die Messung.

Die anschließende Reinigung der Zellen geschah ebenfalls mit Kolbenbüretten und Kapillarschläuchen. Eine Kolbenbürette diente stets als Absaugvorrichtung für die Abfalllösungen; aus einer weiteren wurde zunächst die Zelle zehnmal mit KCl -Dekontaminationslösung gefüllt, dann aus einer weiteren zehnmal mit destilliertem Wasser und aus einer vierten zehnmal mit reinem Methanol. Danach wurde sie unter leichtem Unterdruck getrocknet.

Es konnte festgestellt werden, daß die Zelle schon nach 3- bis 5maligem Auswaschen völlig dekontaminiert war.

Zur Auswertung der vom Drucker oder Schreiber registrierten Zählratensprünge, deren Mittelteil praktisch linear ist (s. Abb. 10), wurden zwei Verfahren verwendet: ein graphisches und ein numerisches.

Das graphische Verfahren benutzte entweder die Schreiberkurven oder die aus den Druckerdaten auf Millimeterpapier aufgezeichneten Kurven. Sie verliefen vor und nach dem Grenzschichtdurchgang waagerecht. Diese Waagerechten wurden verlängert. Dann wurde ebenfalls der lineare Teil des Sprunges verlängert und zum Schnitt mit den Waagerechten gebracht. Die Mitte zwischen beiden Schnittpunkten ist der gesuchte Fixpunkt jedes Grenzschichtdurchganges. Die Entfernung der Schnittpunkte liefert unter Berücksichtigung der Schreibergeschwindigkeit oder der Meß- und Pausenzeit des Zählgerätes die Messzeit, also die Zeit, die die Grenzschicht braucht, um das Meßvolumen zu durchqueren.

Bei der zweiten Methode wird der oben geschilderte Vorgang numerisch durchgeführt.

Man berechnet die beiden waagerechten Geraden der Form $y = \text{const}$ durch Mittelwertbildung. Der Mittelteil hat die allgemeine Geradenform

$$y = bx + a \quad (70)$$

Die Koeffizienten dieser Gleichung werden mit Hilfe der Ausgleichsrechnung unter Berücksichtigung der Gewichte der Ordinatenwerte bestimmt.

Dabei wird davon ausgegangen, daß die Zeitwerte x_i genau sind. Als y -werte werden die ausgedruckten Impulsraten N_i genommen. Ihre Gewichte w_i sind definiert als reziproke Fehlerquadrate, also

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (71)$$

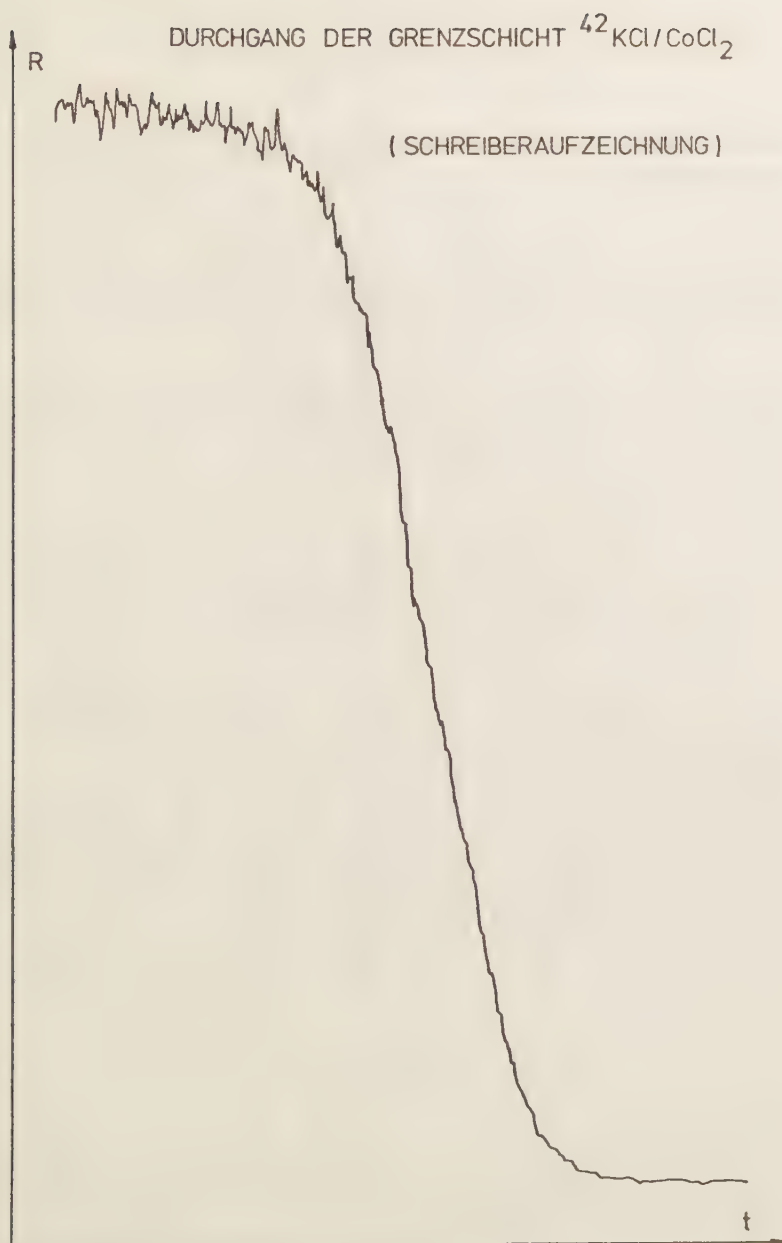


ABB. 10

einen Cd-Block benutzte.

Es wurde daher für T_b die beobachtete Überföhrungszahl von Longworth eingesetzt. Der Wert ist $T_b = 0,4859$.

3.2.4 Ergebnisse der Volumeneichung

In Tabelle 2 sind alle Meßwerte zusammengestellt. Man erhält als Volumen der Zelle I

$$V_I = 2,3934 \text{ ml} \pm 0,07 \%$$

und für die Zelle II

$$V_{II} = 0,9538 \text{ ml} \pm 0,07 \%$$

Die Tabelle zeigt, daß die Messungen mit den Detektorzellen sehr gut reproduzierbare Ergebnisse bringen. Das liegt zum gro-ßen Teil an den vorzüglichen Ausblendeigenschaften (s. 2.4.2) dieser Zellen. Dadurch erhält man steile Grenzsichtdurchgänge, die sich leicht auswerten lassen.

Auf diese Weise ist es nun gelungen, das Volumen der Meßzelle mit einem annehmbaren Fehler zu bestimmen. Zwar liegt der Volumenfehler bei den herkömmlichen Verfahren im Bereich von 0,01 bis 0,02 %, doch auch der hier ermittelte Fehler liegt etwas unter den bei Messungen mit verdünnten Lösungen zu erwartenden Strom- und Meßzeitfehlern.

3.3 Überprüfung der Methode an CaCl_2

3.3.1 Herstellung der Lösungen

Nachdem durch Messung der bekannten Überföhrungszahl der K-Ionenkomponente in einer 0,05 n KCl-Lösung das Volumen der Meßzelle bestimmt worden war, sollte die Meßanordnung an einem wei-

Tabelle 2

Ergebnisse der Volumeneichung mit ^{42}KCl

$$c = 5,000 \cdot 10^{-2} \text{ n} \pm 0,02 \%$$

$$T_{K,b} = 0,4895 \quad (28)$$

Nr.	Zelle	$\frac{I}{\text{mA}}$	$\frac{\Delta I}{I\%}$	$\frac{t}{s}$	$\frac{I \cdot t}{A \cdot s}$	$\frac{I \cdot t}{A \cdot s}$	$\frac{\bar{V}}{\text{ml}}$	$\frac{\Delta \bar{V}}{\bar{V}\%}$
1	I	4,988	0,05	4 732	23,576	23,591	2,3934	0,07
2	I	5,488	0,05	4 296	23,578			
3	I	5,233	0,05	4 512	23,609			
4	I	4,835	0,05	4 881	23,600			
5	II	1,986	0,05	4 737	9,408	9,402	2,9538	0,07
6	II	1,791	0,05	5 249	9,404			
7	II	2,187	0,05	4 296	9,393			

einen Cd-Block benutzte.

Es wurde daher für T_b die beobachtete Überföhrungszahl von Longsworth eingesetzt. Der Wert ist $T_b = 0,4859$.

3.2.4 Ergebnisse der Volumeneichung

In Tabelle 2 sind alle Meßwerte zusammengestellt. Man erhält als Volumen der Zelle I

$$V_I = 2,3934 \text{ ml} \pm 0,07 \%$$

und für die Zelle II

$$V_{II} = 0,9538 \text{ ml} \pm 0,07 \%$$

Die Tabelle zeigt, daß die Messungen mit den Detektorzellen sehr gut reproduzierbare Ergebnisse bringen. Das liegt zum großen Teil an den vorzüglichen Ausblendeigenschaften (s. 2.4.2) dieser Zellen. Dadurch erhält man steile Grenzschiechtdurchgänge, die sich leicht auswerten lassen.

Auf diese Weise ist es nun gelungen, das Volumen der Meßzelle mit einem annehmbaren Fehler zu bestimmen. Zwar liegt der Volumenfehler bei den herkömmlichen Verfahren im Bereich von 0,01 bis 0,02 %, doch auch der hier ermittelte Fehler liegt etwas unter den bei Messungen mit verdünnten Lösungen zu erwartenden Strom- und Meßzeitfehlern.

3.3 Überprüfung der Methode an CaCl_2

3.3.1 Herstellung der Lösungen

Nachdem durch Messung der bekannten Überföhrungszahl der K-Ionenkomponente in einer 0,001 n KCl -Lösung das Volumen der Meßzelle bestimmt worden war, sollte die Meßanordnung an einem wei-

teren bekannten System getestet werden. Es wurde dazu eine wäßrige 0,02 n CaCl_2 -Lösung ausgesucht, die mit ^{45}Ca markiert werden sollte.

Die Überföhrungszahl der Ca-Ionenkomponente ist mit Hilfe optischer Methoden von L.G. Longworth (2) nach dem autogenen Verfahren ermittelt worden. Longworth benutzte Cd als Indikator.

Als Ausgangssubstanz zur Herstellung der Inaktivlösung diente ultrareines $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'Suprapur' der Firma E. Merck, Darmstadt. Die Verunreinigungen in dem Salz betrugen laut Angabe weniger als 0,004 % und brauchten daher bei der Einwaage nicht berücksichtigt zu werden.

Bei der Aktivsubstanz handelte es sich um $^{45}\text{CaCl}_2$ der Firma NEN, Dreieichenhain (Code ORNL P3 -grade, NEZ -013). Das $^{45}\text{CaCl}_2$ war jeweils in 0,5 n HCl gelöst. Die genauen Daten waren für Ampulle I: $V = 0,1 \text{ ml}$, $m = 0,08 \text{ mg Ca} \pm 3 \%$, $A = 500 \mu\text{Ci}$ und für Ampulle II: $V = 0,119 \text{ ml}$, $m = 0,119 \text{ mg Ca} \pm 3 \%$, $A = 1000 \mu\text{Ci}$.

Für die erste Aktivlösung wurde zunächst eine Inaktivlösung der Konzentration $1,992 \cdot 10^{-2} \text{ n CaCl}_2$ hergestellt. Die Einwaage von 1,823 g $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ geschah auf der oben beschriebenen Analysenwaage Selecta-Rapid. Eingestellt wurde die Lösung in einem 1 l-Meßkolben (Goldbrand, Fa. Schott und Gen., Mainz, Genauigkeit $\pm 0,02 \%$) im Colara-Ultrathermostaten bei $25,0^\circ \text{C}$.

Dieser Lösung wurden mit einer Pipette (Goldbrand, Genauigkeit $\pm 0,05 \%$) 50 ml entnommen. Zu diesen 50 ml wurde die Aktivampulle I gegeben, die vorher zur Beseitigung des HCl etwa einen Tag lang bei 150°C im Trockenschrank aufbewahrt worden war.

Die 50 ml enthielten $m = 19,96 \text{ mg Ca}$. Dazu kamen aus der Aktivampulle $m_a = 0,08 \text{ mg Ca}$. Das ergibt eine Gesamtmasse von $m = 20,04 \text{ mg Ca}$. Damit ist die Konzentration der Aktivlösung $c = 2,000 \cdot 10^{-2} \text{ n}$. Der Konzentrationsfehler beträgt etwa $\pm 0,06 \%$.

Entsprechend wurde die zweite Aktivlösung hergestellt. Die Konzentration der Inaktivlösung sollte laut Einwaage

$$c_i = 1,9992 \cdot 10^{-2} \text{ n}$$

betragen. Entnommen wurden mit einer Kolbenbürette 80 ml. Zugabe der Ampulle II sollte eine Lösung von $c = 2,0067 \cdot 10^{-2} \text{ n}$ liefern.

Die Überführungsmessungen zeigten aber eine systematische Abweichung von denen mit der ersten Lösung. Der Grund könnte eine falsche CaCl_2 -Einwaage sein, denn das verwendete $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ist außerordentlich hygroskopisch. Zwar wurde für jede Einwaage eine neue versiegelte Packung $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'Suprapur' verwendet und die Wasseraufnahme bei der Wägung berücksichtigt, doch scheint es möglich, daß schon der Wassergehalt der gekauften Packung nicht stimmte.

Aus diesem Grunde wurde die Inaktivlösung mit einer frisch bereiteten EDTA-Lösung unter Verwendung zweier Indikatoren titriert. Die Konzentration der EDTA-Lösung war $c = 0,01 \text{ mol l}^{-1} \pm 0,05 \%$.

Die Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der Titration von jeweils 25 ml vorgelegter CaCl_2 -Lösung. Ebenfalls angegeben ist die Reproduzierbarkeit. Es ergibt sich eine Konzentration der Inaktivlösung von $1,926 \cdot 10^{-2} \text{ n}$.

Die Berechnung der Konzentration der Aktivlösung liefert dann mit den Daten der Aktivsubstanz aus Ampulle II einen Wert von

$$c = 1,933 \cdot 10^{-2} \text{ n}.$$

Der Fehler dieser Lösung wird durch die Titration bestimmt und beträgt etwa $\pm 0,1 \%$.

Tabelle 3

Titration der CaCl_2 -Lösung mit einer 0,01n EDTA-Lösung

Vorlage : 25,00 ml

Ind. I : Calconcarbonsäure ($p_H = 13$)

Ind. II : Indikatorpuffertabletten " Merck " ($p_H = 10$)

Nr.	Ind.	$\frac{V}{\text{ml}}$	$\frac{\bar{V}-V}{\text{ml}}$	$\frac{(\bar{V}-V)^2}{\text{ml}}$
1	I	24,02	0,05	0,0025
2	I	24,08	-0,01	0,0001
3	II	24,05	0,02	0,0004
4	II	24,10	-0,03	0,0009
5	II	24,08	-0,01	0,0001

$$\bar{V} = 24,07\text{ml}$$

Rel. mittl. Fehler d. Einzelmessung : $\pm 0,15 \%$

Rel. mittl. Fehler d. Mittelwertes : $\pm 0,07 \%$

Konzentration der CaCl_2 -Lösung :

$$c = 1,926 \cdot 10^{-2} \text{n}$$

Diese guten Ergebnisse zeigen, daß die neue Detektorzelle sowohl in der Reproduzierbarkeit als auch in der Genauigkeit Werte liefert, die dem heute auf diesem Gebiet üblichen Standard entsprechen.

3.4 Das System $[N(C_2H_5)_4] J$ in n-Butanol

3.4.1 Auswahl des Systems

Nach der Überprüfung der Detektorzelle mit Hilfe von ^{45}Ca als Leitisotop sollte nun unter Verwendung des noch schwächeren β -Strahlers ^{14}C ein in der Literatur nicht bekanntes System vermessen werden.

Dieser Wunsch legt nahe, ein alkyliertes Ammonium als Kation zu verwenden; denn diese Ionen haben Ähnlichkeit mit den Alkalitionen, und ihre Salze mit einfachen Anionen sind in Wasser und Alkoholen in ausreichendem Maße löslich. Außerdem sind von Kay, Evans und anderen die Leitfähigkeiten ihrer Halogenide in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen worden (42 - 50).

Da in unserem Arbeitskreis gerade Überführungsmessungen mit NaJ und KJ in n-Butanol durchgeführt wurden, war es sinnvoll, ein Jodid zu verwenden, da dann die Möglichkeit gegeben wäre, die aus den verschiedenen Heßreihen gewonnenen Einzelionenleitfähigkeiten des Jodidions in n-Butanol mit dem von Evans nur aus Leitfähigkeitsdaten errechneten Wert zu vergleichen (47).

Es wurde schließlich Tetraäthylammoniumjodid gewählt, von dem die Firma NEM freundlicherweise etwa 260 mg herstellte. Das Salz war in jeder Methylgruppe mit ^{14}C markiert.

Leider lag als Reinheitsangabe nur ein Radiochromatogramm bei, das zeigte, daß keine radioaktiven Verunreinigungen vorhanden

DURCHGANG DER GRENZSCHICHT $^{45}\text{CaCl}_2/\text{CoCl}_2$

(SCHREIBERAUFZEICHNUNG)

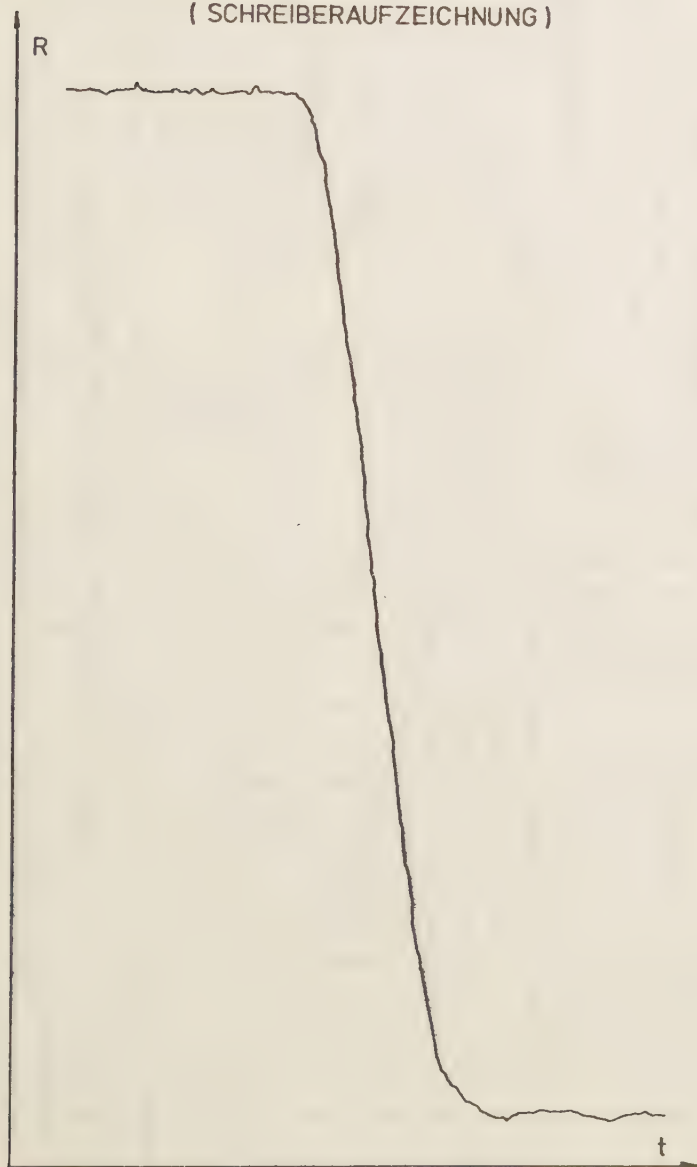


ABB. 11

Tabelle 4 : Ergebnisse der CaCl_2 -Messungen

Nr.	Ind.	$\frac{10^3}{n} \cdot c$	$\frac{ \Delta c }{c} \%$	$\frac{s}{\mu\text{Cl/ml}}$	$\frac{V}{\text{ml}}$	$\frac{ \Delta V }{V} \%$	$\frac{1}{\text{mV}}$	$\frac{ \Delta 1 }{1} \%$	$\frac{t}{s}$	$\frac{ \Delta t }{t} \%$	$\overline{T}_b$	$\overline{T}_t$	$\overline{T}_K$
1	Co	2,000	0,06	10	2,3934	0,07	1,602	0,05	5493	0,05	0,4221		
2	Co	2,000	0,06	10	2,3934	0,07	2,091	0,05	5270	0,05	0,4222		
3	Co	2,000	0,06	10	2,3934	0,07	1,792	0,05	6105	0,05	0,4222	0,4222	0,4225
4	Co	2,000	0,06	10	2,3934	0,07	2,213	0,05	4941	0,05	0,4224		
5	Co	2,000	0,06	10	2,3931	0,07	1,909	0,05	5736	0,05	0,4218		
6	Ca	1,933	0,10	12	2,3934	0,07	1,932	0,05	5308	0,05	0,4222		
7	Ca	1,933	0,10	12	2,3934	0,07	1,990	0,05	5308	0,05	0,4226		
8	Ca	1,933	0,10	12	2,3934	0,07	2,189	0,05	4844	0,05	0,4210	0,4217	0,4220
9	Ca	1,933	0,10	12	0,9538	0,07	0,8498	0,05	4966	0,05	0,4216		
10	Ca	1,933	0,10	12	0,9538	0,07	0,8303	0,05	5087	0,05	0,4211		

Reproduzierbarkeit

Mittl. Fehler d. Einzelmessung Mittl. Fehler d. Mittelwertes Rel. mittl. Fehler d. Einzelmessung Rel. mittl. Fehler d. Mittelwertes	Nr. 1-5	Nr. 6-10
	$\pm 0,0002$ $\pm 0,0001$ $\pm 0,06 \%$ $\pm 0,03 \%$	$\pm 0,0007$ $\pm 0,0003$ $\pm 0,16 \%$ $\pm 0,07 \%$

Longworth: $T_K = 0,4220$

ÜBERFÜHRUNGSZAHL DER Ca-KOMPONENTE IN WÄSSRIGER CaCl_2 -LÖSUNG

ALS FUNKTION DER KONZENTRATION

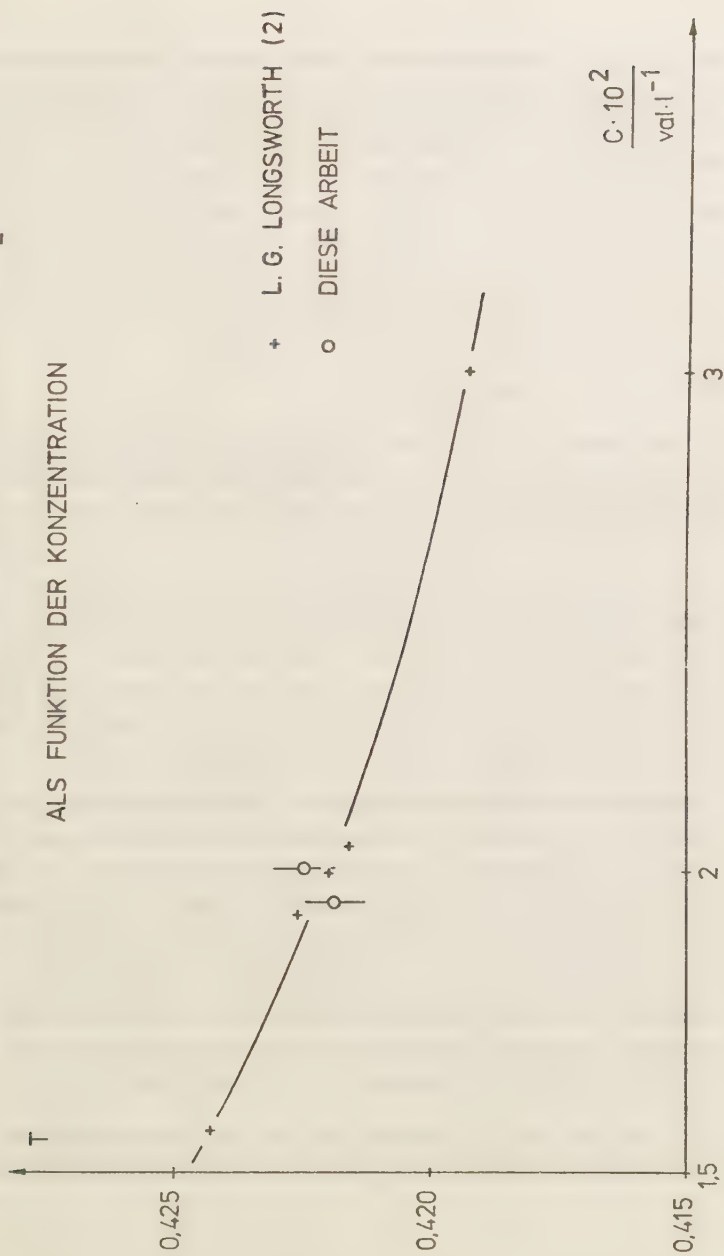


ABB. 12

Diese guten Ergebnisse zeigen, daß die neue Detektorzelle sowohl in der Reproduzierbarkeit als auch in der Genauigkeit Werte liefert, die dem heute auf diesem Gebiet üblichen Standard entsprechen.

3.4 Das System $[N(C_2H_5)_4] J$ in n-Butanol

3.4.1 Auswahl des Systems

Nach der Überprüfung der Detektorzelle mit Hilfe von ^{45}Ca als Leitisotop sollte nun unter Verwendung des noch schwächeren β -Strahlers ^{14}C ein in der Literatur nicht bekanntes System vermessen werden.

Dieser Wunsch legt nahe, ein alkyliertes Ammonium als Kation zu verwenden; denn diese Ionen haben Ähnlichkeit mit den Alkaliionen, und ihre Salze mit einfachen Anionen sind in Wasser und Alkoholen in ausreichendem Maße löslich. Außerdem sind von Kay, Evans und anderen die Leitfähigkeiten ihrer Halogenide in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen worden (42 - 50).

Da in unserem Arbeitskreis gerade Überführungsmessungen mit NaJ und KJ in n-Butanol durchgeführt wurden, war es sinnvoll, ein Jodid zu verwenden, da dann die Möglichkeit gegeben wäre, die aus den verschiedenen Meßreihen gewonnenen Einzelionenleitfähigkeiten des Jodidions in n-Butanol mit dem von Evans nur aus Leitfähigkeitsdaten errechneten Wert zu vergleichen (47).

Es wurde schließlich Tetraäthylammoniumjodid gewählt, von dem die Firma NEN freundlicherweise etwa 260 mg herstellte. Das Salz war in jeder Methylgruppe mit ^{14}C markiert.

Leider lag als Reinheitsangabe nur ein Radiochromatogramm bei, das zeigte, daß keine radioaktiven Verunreinigungen vorhanden

waren. Sonstige Reinheitsangaben konnten nicht gemacht werden.

Außerdem mußten wegen der geringen spezifischen Aktivität die Meßlösungen aus reiner Aktivsubstanz hergestellt werden. Da wieder Co als Anodenmaterial benutzt werden sollte, war es möglich, einige Messungen nach dem optischen Verfahren zu machen, denn das Co^{2+} -Ion zeigt in n-Butanol eine tiefblaue Färbung, die bis zu Konzentrationen in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-3}$ n hinunter zu erkennen ist.

3.4.2 Herstellung der Lösungen

Da aus der Arbeit von Evans et al. (47) die Dichtefunktion der $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ -Lösungen in wasserfreiem n-Butanol bei $25,0^\circ \text{C}$ bekannt war, konnten alle Lösungen durch Wägungen hergestellt werden. Dadurch wurde eine Eichung von Meßkolben und Pipetten eingespart. Die verwendeten Waagen wurden schon in 3.2.2 beschrieben.

Die Ausgangssubstanzen waren:

1. für die Aktivmessungen das schon erwähnte $[\text{N}(\text{CH}_2^{14}\text{CH}_3)_4]\text{J}$ mit dem Vermerk der radiochromatographischen Reinheit und einer spezifischen Aktivität von $2,87 \mu\text{Ci mg}^{-1}$;
2. für die Messungen nach dem optischen Verfahren $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ für die Polarographie (Fa. E. Merck, Darmstadt) max. Verunreinigungen 0,1 %;
3. wasserfreies n-Butanol (Fa. E. Merck), das nach einer Vorschrift von Evans (47) zuerst einige Tage über frischem CaO stehengelassen und dann über neuem CaO durch eine Stedman-Kolonne von 1,30 m Länge abdestilliert wurde.

Das so gereinigte n-Butanol hatte bei $25,0^\circ \text{C}$ eine Eigenleit-

fähigkeit von

Dieser Wert entspricht dem von Evans angegebenen. Daher wurde auch die von Evans gemessene Dichte d_0 des Butanols bei $25,0^{\circ}\text{C}$ übernommen:

$$d_0 = 0,80576 \text{ g ml}^{-1}.$$

Evans gibt für die Konzentrationsabhängigkeit der Dichte d von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ -Lösungen den Ausdruck

$$d = d_0 + 0,11 \cdot m^* \quad (75)$$

an, in dem m^* die Kilogrammolarität ist. Diese Gleichung wurde zur Berechnung der Butanoleinwaagen verwendet.

Wegen der geringen Menge und des hohen Preises der Aktivsubstanz wurde - ebenso wie bei dem inaktiven Salz - auf eine Reinigung durch Umkristallisieren verzichtet.

Da die Löslichkeitsgrenze von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ in n-Butanol bei $25,0^{\circ}\text{C}$ bei einer Konzentration von etwa $7,4 \cdot 10^{-3} \text{ n}$ liegt, sollten nur Lösungen unter $6 \cdot 10^{-3} \text{ n}$ gemessen werden. Die untere Konzentrationsgrenze liegt bei etwa $1 \cdot 10^{-3} \text{ n}$; denn hier wird bei Aktivmessungen die Zählrate zu niedrig, um noch gute Auswertungen zu ermöglichen (s. 2.4.2), und bei optischen Messungen ist die Grenzschicht nur noch sehr schwer zu erkennen.

Es wurden also direkt zwei Aktivlösungen und zwei Inaktivlösungen eingewogen. Aus diesen Stammlösungen wurden dann durch Verdünnen mehrere andere Meßlösungen gewonnen. Zu jeder Aktivlösung wurde eine Inaktivlösung hergestellt mit ungefähr gleicher Konzentration, damit die Meßzellen nicht vollständig mit Aktivlösungen gefüllt werden mußten (s. 3.2.3).

Die Konzentrationen dieser Lösungen berechnen sich wie folgt:

Es sei m_S die Masse des Salzes und m_L die Masse der Lösung, also die Summe der Masse von Salz und Butanol. V sei das Volumen der Lösung. Dieses Volumen berechnet sich nach

$$V = \frac{m_L}{d} \quad (76)$$

Wir das Molekulargewicht des Salzes mit M bezeichnet, so erhält man als Konzentration

$$c = \frac{m_S \cdot d}{M \cdot m_L} = \frac{n \cdot d}{m_L} \quad (77)$$

Bedenkt man, daß die Konzentration m nach der oben gegebenen Definition die Gleichung

$$m = \frac{m_S}{M \cdot m_L} \quad (78)$$

hat, so kann man (77) umschreiben in

$$c = m \cdot d.$$

Zur Berechnung der Konzentration der verdünnten Lösungen wird der Lösung mit der Konzentration c_1 eine Masse $m_{L,1}$ entnommen:

$$m_{L,1} = \frac{n \cdot d_1}{c_1} \quad (79)$$

Nach Zugabe von *n*-Butanol erhält man die Masse $m_{L,2}$. Da bei dieser Operation die Molzahl n konstant geblieben ist, erhält man als Konzentration c_2 der verdünnten Lösung:

$$c_2 = \frac{m_{L,1} \cdot d_2}{m_{L,2} \cdot d_1} \cdot c_1 \quad (80)$$

Die Einwaagen und die hergestellten Konzentrationen sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Zusätzlich sind noch die spezifischen Aktivitäten und die Konzentrationsfehler angegeben.

Tabelle 5

Konzentrationen der $[N(C_2H_5)_4]_J$ -Lösungen

Nr.	$\frac{m_S}{mg}$	$\frac{m_L}{g}$	$\frac{c_1 \cdot 10^3}{n}$	$\frac{m_{L,1}}{g}$	$\frac{m_{L,2}}{g}$	$\frac{d}{g \cdot ml^{-1}}$	$\frac{c_1 \cdot 10^3}{n}$	$\frac{c_1 \cdot 10^2}{c \cdot \%}$	$\frac{S}{Cl \cdot ml^{-1}}$
1	112,96	64,075				0,80651	5,529	0,6	4,1
2	276,04	202,589				0,80634	4,272	0,03	-
3	244,17	206,696				0,80626	3,704	0,03	-
4	85,39	79,651				0,80622	3,361	0,08	2,5
5			4,272	23,286	81,406	0,80593	1,222	0,03	-
6			3,361	10,384	32,639	0,80590	1,070	0,08	0,8

Diese Fehler gehen im wesentlichen auf die Fehler bei der Einwaage des Salzes zurück. Die verwendete Waage hatte einen Fehler von $\pm 0,05$ mg; das heißt, da die Einwaage eine Differenzwägung ist, daß jede Salzeinwaage mit $\pm 0,07$ mg Fehler behaftet ist. Alle anderen Fehler sind dagegen um mindestens eine Größenordnung kleiner.

3.4.3 Durchführung und Auswertung der Messungen

Die Aktivmessungen mit den Lösungen 1,4 und 6 wurden wie in 3.2.3 beschrieben durchgeführt. Als Anode diente ein Co-Block, als Kathode eine Ag/AgJ-Elektrode. Mit jeder Konzentration wurden mehrere Messungen bei verschiedenen Stromstärken durchgeführt. Bei der Auswertung kam das graphische Verfahren zur Anwendung.

Die Inaktivlösungen und die Lösung 6 wurden nach dem optischen Verfahren gemessen. Dieses Verfahren ließ sich hier anwenden, denn die CoCl_2 -Indikatorlösung ist in n-Butanol so intensiv blau gefärbt, daß die Grenzschrift bis zu Konzentrationen von etwa $1 \cdot 10^{-3}$ n hinab noch ausreichend gut zu verfolgen ist.

Als Zellen dienten in diesem Fall KPG-Rohre, an deren unteres Ende ein Co-Block als Anode mit Uhu-plus angeklebt und an deren oberem Ende ein Elektrodenraum mit Normalschliff 14,5 zur Aufnahme der Ag/AgJ-Kathode angebracht war. Diese waren freundlicherweise von Herrn W. Riedel, der auch ihren Querschnitt bestimmt hatte, zur Verfügung gestellt worden (52).

Die Zelle wurde im Luftthermostaten mit Hilfe eines Lotes exakt senkrecht ausgerichtet und mit der Lösung aus einer Kolbenbürette durch einen Kapillarschlauch gefüllt. Dann wurde nach einer Stunde Temperierung die Messung durch Einschalten des Stromes in Gang gesetzt.

Vor dem Thermostaten wurde auf einem feststehenden Tisch ein Kathetometer (Fa. Fuoss, Berlin, Genauigkeit $\pm 0,005$ mm) ebenfalls genau senkrecht ausgerichtet und durch eine Glastür auf die Meßzelle gerichtet. Eine Stoppuhr mit Schleppzeiger (Fa. Hanhart, Genauigkeit $\pm 0,1$ s) gestattete es, den Augenblick des Anvisierens der Grenzschicht durch das Kathetometer durch gleichzeitiges Anhalten des Schleppzeigers zu fixieren.

Zur Auswertung wurden die am Kathetometer abgelesenen Höhen der Grenzschicht in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Es ergaben sich sehr gute Geraden, die erst bei langen Laufstrecken allmählich flacher wurden. Offensichtlich kamen trotz der Verwendung einer reversiblen Kathode Verunreinigungen von der Elektrode bis in den oberen Teil der Meßstrecke und brachen durch die Grenzschicht. Dieser Effekt ließ sich verbessern, indem man das Meßrohr und so auch den Weg von der Kathode bis zur Grenzschicht verlängerte.

Aus dem graphisch und teilweise auch numerisch mit Hilfe der Ausgleichsrechnung - beide Ergebnisse unterschieden sich praktisch nicht - ermittelten Anstieg der Geraden wurde die Geschwindigkeit v_g der Grenzschicht errechnet.

3.4.4 Zusammenstellung und Diskussion der Ergebnisse

3.4.4.1 Die Meßergebnisse und ihre Extrapolation auf die Einzelionenleitfähigkeiten

Tabelle 6 zeigt die nach den oben geschilderten Verfahren gewonnenen Überführungszahlen.

Für die Leitfähigkeitskorrektur $\frac{1}{\kappa_0} - \frac{1}{\kappa_g}$ wurde zur Vorsicht ein κ_0 -Wert von $1 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}$ angenommen. Die κ_g -Werte setzen sich aus diesem und den von Evans (47) gemessenen Werten

Tabelle 6 : Ergebnisse der $[N(C_2H_5)_4]_J$ -Messungen

Nr.	Art	$\frac{10^3 c}{n}$	$\frac{I}{\mu A}$	$\frac{\Delta I}{I\%}$	$\frac{t}{s}$	$\frac{\Delta t}{t\%}$	$\frac{V}{mV}$	$\frac{\Delta V}{V\%}$	m_b	$\overline{m_b}$	m_k	$\frac{\Delta m_k}{m_k\%}$
1.1	a	5,529	44,78	0,1	53 308	0,1	2,393	0,07	0,5350	0,5353	0,5354	0,17
1.2	a		49,70	0,1	47 945	0,1	2,393	0,07	0,5359			
1.3	a		54,60	0,1	43 714	0,1	2,393	0,07	0,5350			
2.1	c	4,272	31,77	0,1	33 810	0,1	1,382	0,07	0,5305	0,5305	0,5307	0,15
2.2	o		101,45	0,1	13 866	0,1	1,808	0,07	0,5306			
3.1	o	3,704	89,65	0,1	20 460	0,1	2,717	0,07	0,5295	0,5294	0,5296	0,15
3.2	o		99,98	0,1	18 672	0,1	2,765	0,07	0,5293			
4.1	a	3,361	26,86	0,1	54 870	0,1	2,393	0,07	0,5271	0,5277	0,5279	0,2
4.2	a		26,93	0,1	54 600	0,1	2,393	0,07	0,5278			
4.3	a		26,82	0,1	54 810	0,1	2,393	0,07	0,5284			
5.1	c	1,222	12,38	0,1	31 183	0,1	1,705	0,07	0,5209	0,5210	0,5214	0,15
5.2	c		12,86	0,1	16 776	0,1	0,955	0,07	0,5220			
5.3	o		11,88	0,1	33 000	0,1	1,729	0,07	0,5201			
6.1	o	1,070	27,65	0,1	120000	0,1	1,671	0,1	0,5200			
6.2	o		25,74	0,1	9 320	0,1	1,201	0,1	0,5171	0,5196	0,5201	0,2
6.3	a		10,94	0,1	43 440	0,1	2,393	0,07	0,5198			
6.4	a		9,97	0,1	47 530	0,1	2,393	0,07	0,5215			

Fortsetzung Tabelle 6

Nr.	θ	T_L	T_L	$T_K - T_L$	$\frac{1}{\frac{1}{\text{cm}^2 \Omega^{-1}} \text{val}^{-1}}$	$\frac{1}{\text{cm}^2 \Omega^{-1}} \text{val}^{-1}$
1	0,4360	0,5310	0,5315	0,0044	3,21	3,69
2	0,4550	0,5272	0,5275	0,0035	3,45	3,90
3	0,4690	0,5266	0,5268	0,0030	3,60	4,05
4	0,4795	0,5251	0,5254	0,0028	3,73	4,17
5	0,6020	0,5200	0,5201	0,0014	5,07	5,53
6	0,6220	0,5189	0,5190	0,0012	5,25	5,70

a : Aktivmessung

o : optische Messung

$$\Lambda_o = 19,72 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}$$

$$\kappa_o = 1 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$\eta_o = 0,02589 \text{ Poise}$$

$$\varepsilon = 17,45$$

zusammen.

Es zeigt sich, daß unter den gegebenen Umständen Messungen bei Konzentrationen unter $1 \cdot 10^{-5}$ n nicht sinnvoll sind, denn beim optischen Verfahren kann die Grenzsicht nur noch erraten werden, und beim Aktivverfahren werden die Zählratensprünge zu klein, als daß noch reproduzierbare Auswertungen möglich sind. So ist denn auch ein Versuch mit einer inaktiven $9,6 \cdot 10^{-4}$ n-Lösung an zu sehr streuenden Werten gescheitert.

Das Ziel war nun, aus diesen Daten die Überföhrungszahl des $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ bei unendlicher Verdünnung zu erhalten.

Da aus den Evanschen Leitfähigkeitsmessungen bekannt war, daß es sich bei dem Salz $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ in n-Butanol um einen schwachen Elektrolyten handelt (Assoziationskonstante $K = 1410$, zum Vergleich $K_{\text{KJ}} = 1140$ (52)), wurden auf die erhaltenen Überföhrungszahlen die Longsworth-Funktion und die modifizierte Longsworth-Funktion für schwache Elektrolyte angewendet. Die dazu notwendigen Dissoziationsgrade wurden aus den Evanschen Leitfähigkeitsdaten (durch Anwendung der Fuoss-Kraus-Funktion) gewonnen.

Zur Berechnung dieser Funktionswerte ist die Kenntnis der Viskosität η_0 und der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ notwendig. Als Viskosität findet sich einheitlich im 'Handbook of Chemistry and Physics' (29) und bei Evans für $25,0^\circ \text{C}$ der Wert

$$\eta_0 = 0,02589 \text{ Poise.}$$

Dagegen sind für ϵ verschiedene Werte zu finden. Hier soll der Wert von Evans mit

$$\epsilon = 17,45$$

verwendet werden, da Evans das bisher reinste Butanol verwendete und dieser Wert der neueste in der Literatur ist. Außerdem stimmt er recht gut mit einem in letzter Zeit von Dannhauser (53) bestimmten Wert überein.

LONGWORTH - FUNKTION DES $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ IN N - BUTANOLISCHER $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ -LÖSUNG

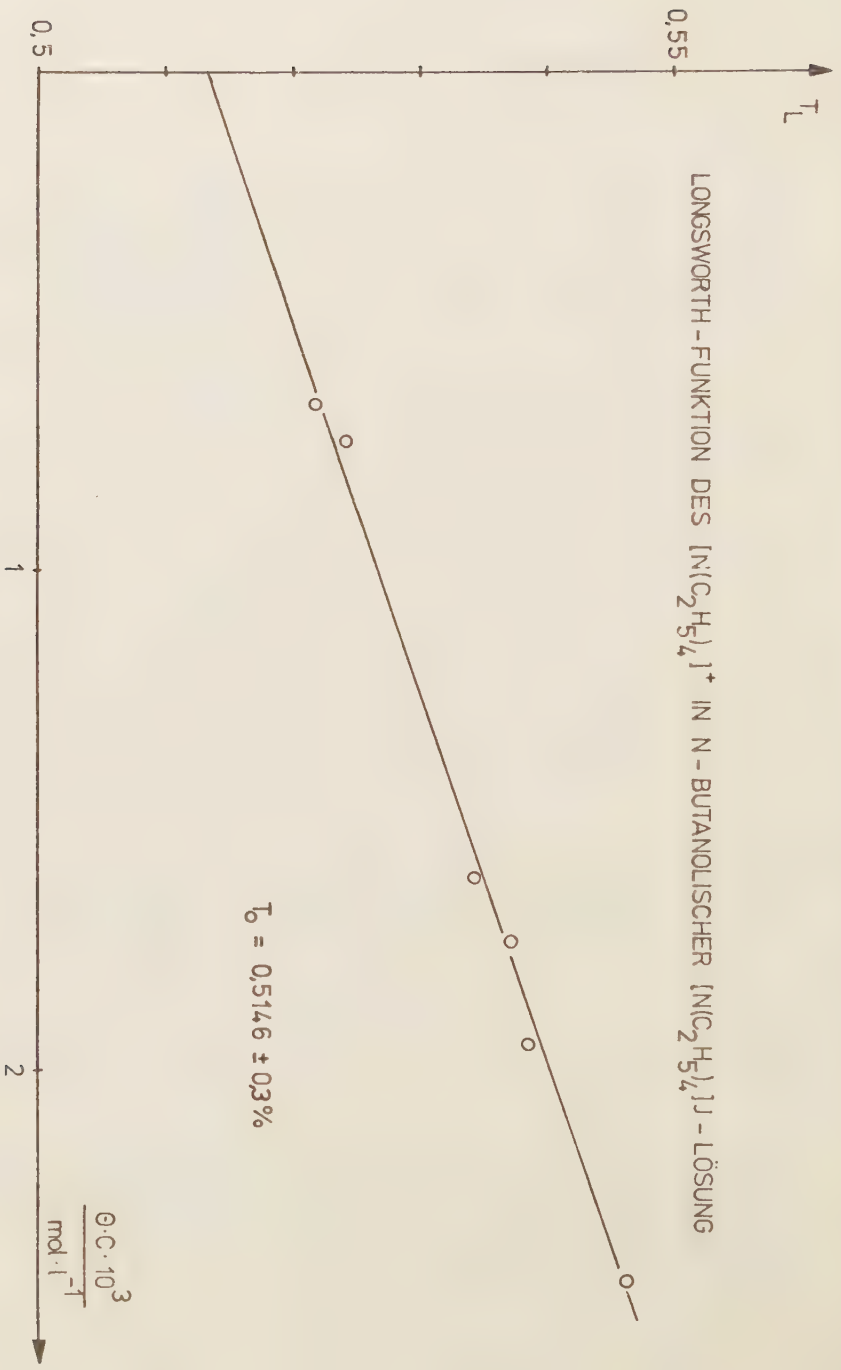


ABB. 13

MODIFIZIERTE LONGWORTH-FUNKTION DES $[N(C_2H_5)_4]$ IN N-BUTANOLISCHER

$[N(C_2H_5)_4]$ -J-LÖSUNG

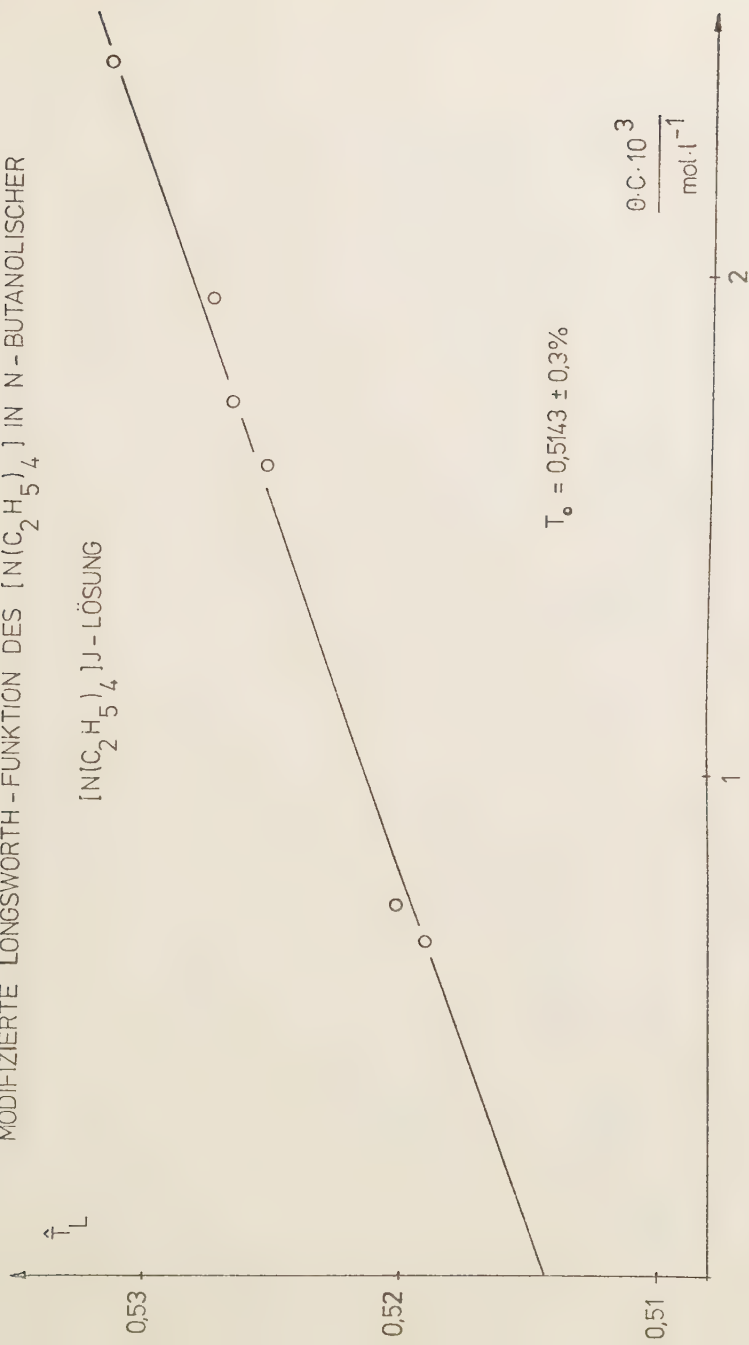


ABB. 14

Waldenschen Regel gemacht worden. Evans selbst gibt seinem Verfahren auch nur eine Genauigkeit im Prozentbereich, obwohl die numerischen Abweichungen bei der Berechnung der einzelnen Werte auf verschiedenen Wegen eine größere Genauigkeit vortäuschen.

So sind die Abweichungen der oben angegebenen Werte von den in dieser Arbeit gefundenen nicht schwer zu erklären.

3.4.4.3 Die Solvation des $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ - und des J^- -Ions in n-Butanol

Schließlich läßt sich nach Gleichung (11) der Radius der solvatisierten Ionen berechnen. Es ergibt sich nach der Korrektur (34)

$$r_{s,\text{korr}}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+ = 3,9 \text{ \AA}$$

$$r_{s,\text{korr}} \text{J}^- = 4,1 \text{ \AA}$$

Die nach Gleichung (11) berechneten Solvationsradien sollten umgekehrt proportional zur Einzelionenleitfähigkeit der entsprechenden Ionen sein. Zwar muß - wie oben erwähnt - der berechnete Radius korrigiert werden, doch sollte auch die Funktion $l_0 = l_0(r_{s,\text{korr}})$ einen stetigen Verlauf, ähnlich einer Hyperbel, haben. Wie Abb. 18 zeigt, ist diese Forderung erfüllt. Die zugehörigen l_0 -Werte sind der Literatur entnommen.

Die Kurve gestattet es, bei bekannter Einzelionenleitfähigkeit eines 1-1-Elektrolyten seinen Ionenradius in n-Butanol sofort anzugeben.

Aus den Radien der solvatisierten Ionen sollen dann - wie in Kapitel 1.1 beschrieben - die Solvatationszahlen berechnet werden.

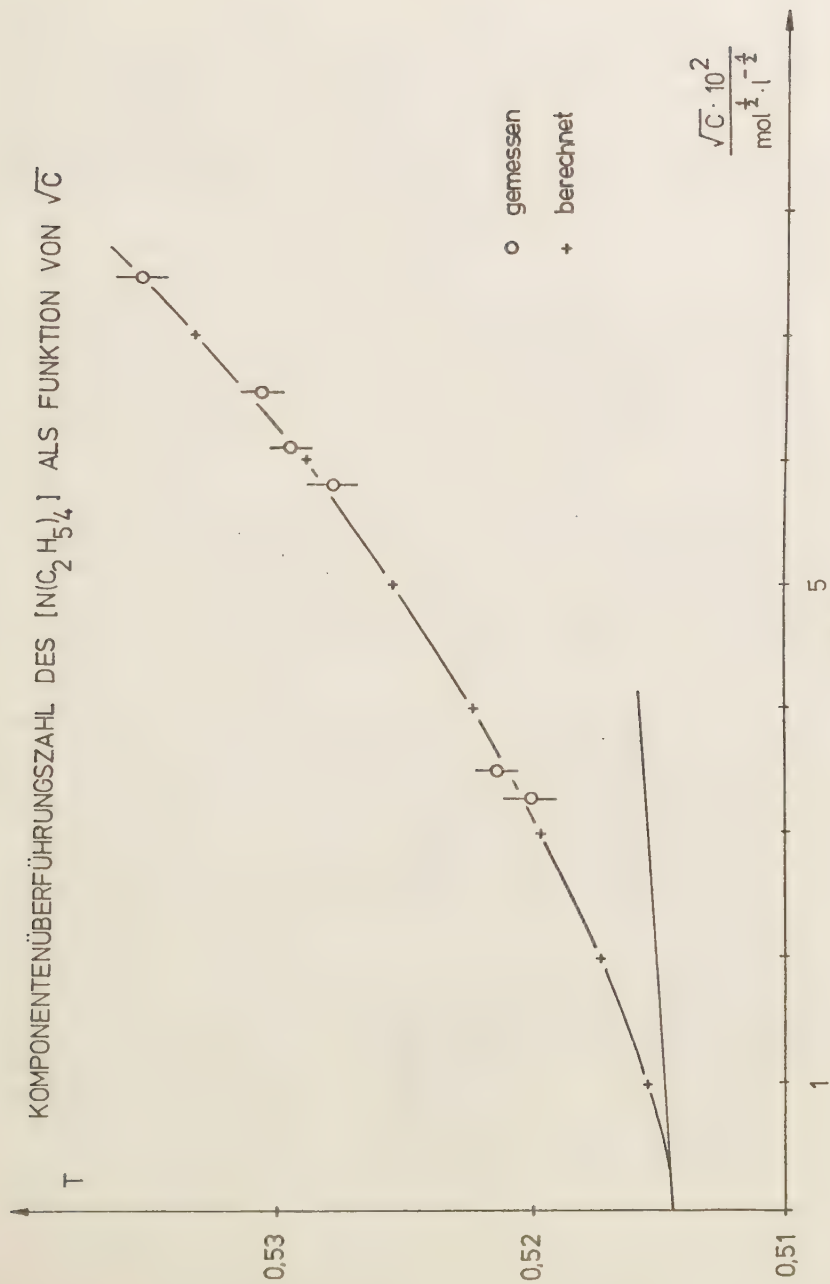


ABB. 16

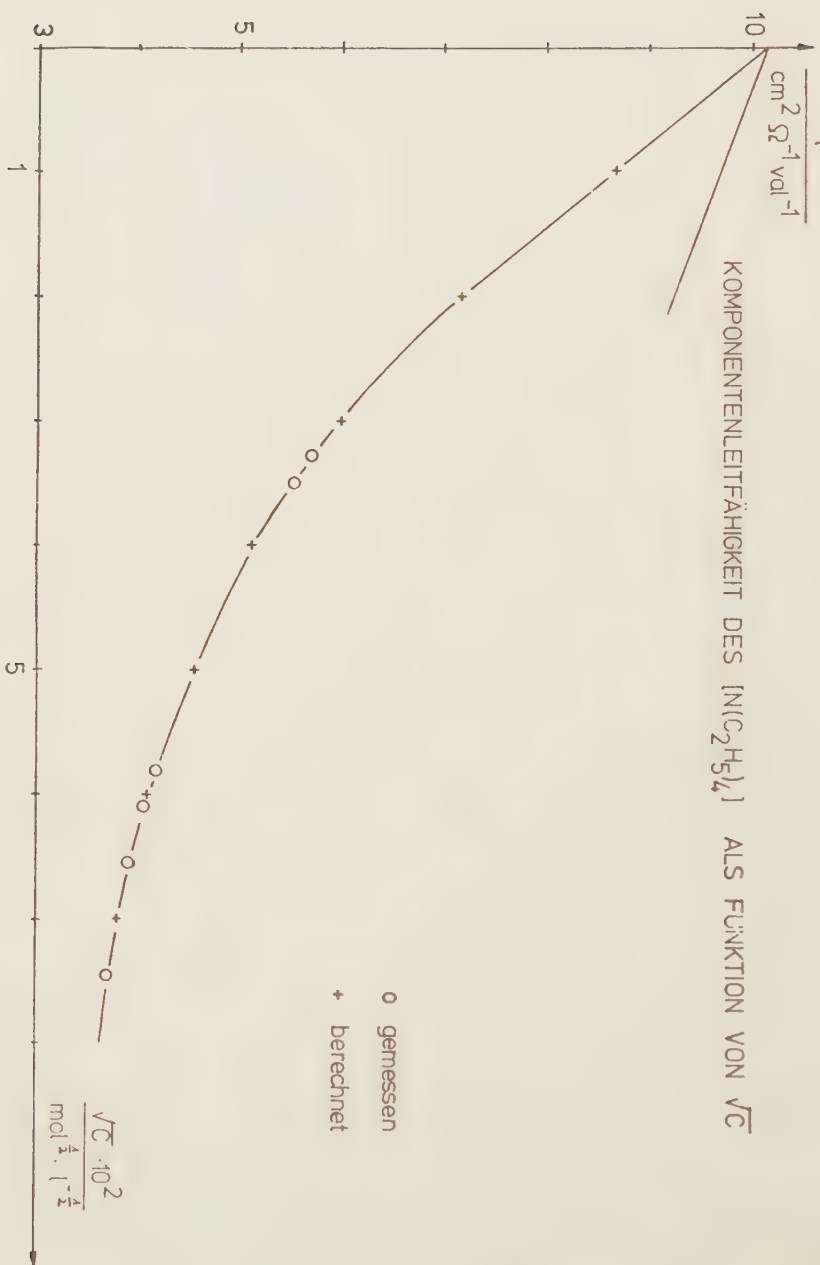


ABB. 17

In Abb. 13 und Abb. 14 sind die beiden Funktionen jeweils gegen $\Theta \cdot c$ aufgetragen. Abb. 15 zeigt die Auftragung von $|T_{L,j} - T_R|$ als Funktion von T_R . Man sieht, daß sich in allen Fällen Geraden ergeben, aus denen man übereinstimmend als Überföhrungszahl bei unendlicher Verdünnung den Wert

$$T_0 = 0,5145 \pm 0,0015$$

extrapolieren kann.

Aus der Longworth-Geraden wurden dann Zwischenwerte entnommen und auf die Komponentenüberföhrungszahl zurückgerechnet. So konnte die Abhängigkeit der Komponentenüberföhrungszahl des $[N(C_2H_5)_4]$ von der Wurzel der Konzentration in Abb. 16 dargestellt werden.

In diese graphische Darstellung wurde auch der aus Gleichung (53) gewonnene theoretische Anstieg dieser Kurve eingezeichnet. Wie man sieht, wird der lineare Verlauf erst bei Konzentrationen $c < 1 \cdot 10^{-4}$ n erreicht, bei denen Überföhrungsmessungen aus den oben genannten Gründen außerordentlich schwierig sind.

Mit den Werten dieser graphischen Darstellung und den von Evans gemessenen Leitfähigkeiten wurde dann die Komponentenleitfähigkeit des $[N(C_2H_5)_4]$ als Funktion von $\sqrt{c}$ graphisch dargestellt (Abb. 17). Auch in dieser Kurve wurde der theoretische Anstieg eingezeichnet, der hier aber erheblich zu hoch liegt. Schuld daran trägt offensichtlich der Umstand, daß der Elektrolyt selbst bei Konzentrationen von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ n noch in hohem Maße assoziiert vorliegt.

Aus der oben angegebenen Überföhrungszahl und der Evans'schen Äquivalentleitfähigkeit des $[N(C_2H_5)_4]J$ bei unendlicher Verdünnung $\Lambda_0 = 19,72 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$ erhält man als Einzelionenleitfähigkeit für das $[N(C_2H_5)_4]^+$ -Ion den Wert

$$l_0, [N(C_2H_5)_4]^+ = 10,15 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1} \pm 0,3 \%$$

ergibt sich damit die Einzelionenleitfähigkeit des $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ -Ions zu

$$\lambda_o, [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+ = 10,15 \, \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1} \pm 0,3 \, \%. \quad .$$

Aus der Longworth-Funktion wurden die Überführungszahlen für nicht gemessene Konzentrationen berechnet. Damit wurde die Abhängigkeit der Überführungszahl $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ -Komponente von der Wurzel der Konzentration graphisch dargestellt.

Durch Kombination mit den von D.F. Evans gemessenen Leitfähigkeiten konnte der Konzentrationsverlauf der Komponentenleitfähigkeiten der Tetraäthylammonium- und der Jodidkomponente bestimmt werden.

Aus den Einzelionenleitfähigkeiten errechnen sich die Radien der solvatisierten Ionen zu

$$r_{\text{S, korr}, [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+} = 3,9 \, \text{\AA}$$

$$r_{\text{S, korr}, \text{J}^-} = 4,1 \, \text{\AA} \quad .$$

Daraus erhält man folgende Solvatationszahlen:

$$Z_{[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+} \approx 0$$

$$Z_{\text{J}^-} \approx 1,5$$

$$l_{O,J^-} = 9,68 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$$

In beiden Fällen wurde die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung mit Hilfe der Fuoss-Kraus-Funktion extrapoliert. Zieht man zum Vergleich den in dieser Arbeit nach derselben Methode ermittelten Wert heran, so sieht man, dass die Einzelionenleitfähigkeiten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

Zwar erscheint die Anwendung der Fuoss-Kraus-Funktion auf die von Evans gemessenen Leitfähigkeiten problematisch (s. o.), doch existieren für das NaJ-System keine Auswertungen der Leitfähigkeitsdaten nach der Fuoss-Onsager-Gleichung. Es bleibt abzuwarten, ob nach einer solchen Analyse auch hier die Einzelionenleitfähigkeit um etwa 1,5% niedriger liegt.

Weiterhin existieren in der Literatur die schon oben erwähnten Einzelionenleitfähigkeiten für das Tetraäthylammonium und das Jodidion von D.F. Evans:

$$l_{O,[N(C_2H_5)_4]^+} = 10,40 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1} \pm 0,1 \%$$

$$l_{O,J^-} = 9,32 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1} \pm 0,1 \%$$

Da Evans keine Überführungsmessungen gemacht hat, wendet er für zwei Ionen die Waldensche Regel an. In Äthanol existieren für $[N(i - C_5H_4)_3C_4H_9]^-$ und $[N(C_6H_{13})_4]^+$ -Salze Überführungs- und Leitfähigkeitsmessungen, so daß mit Hilfe des Verhältnisses der Viskositäten von Butanol und Äthanol die Einzelionenleitfähigkeiten dieser Ionen in Butanol zugänglich sind. Durch Kombination verschiedener Ionen sind so mittels reiner Leitfähigkeitsmessungen alle Einzelionenleitfähigkeiten in einem Lösungsmit-
tel zu erhalten.

In Kapitel 1.1. sind einige Ausführungen zur Anwendbarkeit der

Waldenschen Regel gemacht worden. Evans selbst gibt seinem Verfahren auch nur eine Genauigkeit im Prozentbereich, obwohl die numerischen Abweichungen bei der Berechnung der einzelnen Werte auf verschiedenen Wegen eine größere Genauigkeit vortäuschen.

So sind die Abweichungen der oben angegebenen Werte von den in dieser Arbeit gefundenen nicht schwer zu erklären.

3.4.4.3 Die Solvation des $[N(C_2H_5)_4]^+$ und des J^- -Ions in n-Butanol

Schließlich läßt sich nach Gleichung (11) der Radius der solvatisierten Ionen berechnen. Es ergibt sich nach der Korrektur (34)

$$r_{s,korr}[N(C_2H_5)_4]^+ = 3,9 \text{ \AA}$$

$$r_{s,korr} J^- = 4,1 \text{ \AA}$$

Die nach Gleichung (11) berechneten Solvationsradien sollten umgekehrt proportional zur Einzelionenleitfähigkeit der entsprechenden Ionen sein. Zwar muß - wie oben erwähnt - der berechnete Radius korrigiert werden, doch sollte auch die Funktion $l_o = l_o(r_{s,korr})$ einen stetigen Verlauf, ähnlich einer Hyperbel, haben. Wie Abb. 18 zeigt, ist diese Forderung erfüllt. Die zugehörigen l_o -Werte sind der Literatur entnommen.

Die Kurve gestattet es, bei bekannter Einzelionenleitfähigkeit eines 1-1-Elektrolyten seinen Ionenradius in n-Butanol sofort anzugeben.

Aus den Radien der solvatisierten Ionen sollen dann - wie in Kapitel 1.1 beschrieben - die Solvatationszahlen berechnet werden.

ABHÄNGIGKEIT DER EINZELIONENLEITFÄHIGKEIT VOM
RADIUS DER SOLVATISIERTEN ALKALI- UND HALO-
GENIDIONEN IN N-BUTANOLISCHER LÖSUNG

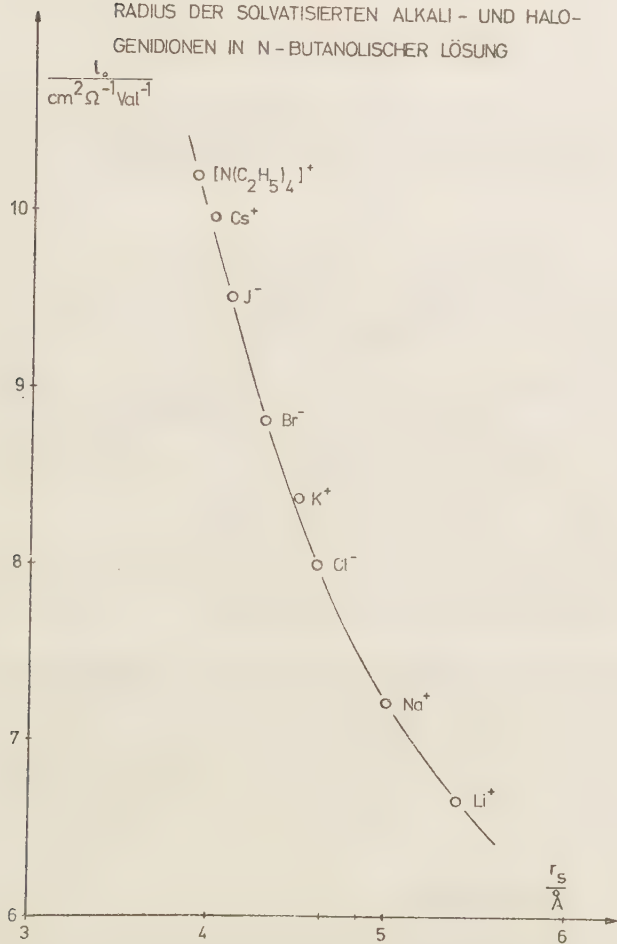


ABB. 18

Zunächst wird aus der Dichte des n-Butanols $d_0 = 0,80576 \text{ g ml}^{-1}$ und dem Molekulargewicht $M = 74,12 \text{ mol}^{-1}$ das Molvolumen V_M berechnet:

$$V_M = \frac{M}{d} = 91,99 \text{ ml mol}^{-1}.$$

Dann ist die Kenntnis der Kristallradien der betreffenden Ionen erforderlich. Als Kristallradius des Jodidions wurde der Paulingsche Wert (37) von

$$r_{K,J^-} = 2,16 \text{ \AA}$$

gewählt, der in guter Übereinstimmung mit verschiedenen, nach anderen Methoden erhaltenen Angaben steht (38).

Sehr viel ungünstiger liegen die Verhältnisse beim Tetraäthylammoniumion. Die in der Literatur angegebenen Werte streuen erheblich. So findet man als niedrigsten Wert $r = 2,79 \text{ \AA}$ (54), wobei allerdings nicht angegeben ist, nach welchem Verfahren er ermittelt wurde. Als weitere Werte existieren:

1. aus Parachormessungen $r = 3,2 \text{ \AA}$ (55),
2. aus Messungen des partiellen Molvolumens $r = 3,48 \text{ \AA}$ (56),
3. aus Bindungslängen $r = 4,00 \text{ \AA}$ (34).

Der letzte Wert stimmt recht gut mit dem aus Strukturdaten des kristallisierten $[N(C_2H_5)_4]J$ (39) berechneten Radius von $r = 3,8 \text{ \AA}$ überein und soll deshalb hier verwendet werden.

Man erhält dann nach Gleichung (13) als Solvatationszahlen

$$Z_{J^-} \approx 1,5$$

$$Z_{[N(C_2H_5)_4]^+} \approx 0.$$

Während das Jodidion in n-Butanol noch merklich solvatisiert ist, liegt das Tetraäthylammoniumion anscheinend völlig nackt

in der Lösung vor. Wie zuverlässig diese Werte allerdings sind, geht aus dem oben Gesagten hervor.

4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Detektorzelle aus Plastiksziintillator zur Messung von Überföhrungszahlen nach dem Radioisotopenverfahren für die Verwendung von schwachen β -Strahlern und α -Strahlern entwickelt.

Mit Hilfe von ^{42}KCl -, $^{45}\text{CaCl}_2$ -, $[\text{N}(^{14}\text{CH}_3\text{CH}_2)_4]^+$ - und $^{210}\text{Po}(\text{NO}_3)_4$ -Lösungen konnten die Szintillations- und Ausblendmöglichkeiten der Zelle ermittelt werden.

Die Messung der Überföhrungszahl einer wäßrigen $5 \cdot 10^{-2} \text{ n } ^{42}\text{KCl}$ -Lösung gestattete die Bestimmung des Meßvolumens der Zellen.

Die Überprüfung der Meßmethode geschah durch die Messung zweier dicht beieinanderliegender Konzentrationen von $^{45}\text{CaCl}_2$ in H_2O . Die mit den Literaturangaben übereinstimmenden Ergebnisse sind

1. $c = 1,933 \cdot 10^{-2} \text{ n}$; $T_{\text{korr}} = 0,4219 \pm 0,14 \%$
2. $c = 2,000 \cdot 10^{-2} \text{ n}$; $T_{\text{korr}} = 0,4225 \pm 0,12 \%$.

Literatur (2):

$$c = 2,000 \cdot 10^{-2} \text{ n}; T_{\text{korr}} = 0,4220$$

Als Anwendung wurde die Überföhrungszahl der $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ -Komponente in wasserfreier n-butanolischer ^{14}C -markierter $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ -Lösung bei $25,0^\circ \text{ C}$ im Konzentrationsbereich $5 \cdot 10^{-3} \text{ n}$ bis $1 \cdot 10^{-3} \text{ n}$ gemessen. Mit Hilfe der Longworth-Geraden und einer neuen Auftrageform der Longworth-Überföhrungszahlen konnte übereinstimmend die Überföhrungszahl des Tetraäthylammoniums bei unendlicher Verdünnung zu

$$T_0 = 0,5145 \pm 0,3 \%$$

gefunden werden.

Durch Kombination mit von D.R. Evans gemessenen Leitfähigkeiten

ergibt sich damit die Einzelionenleitfähigkeit des $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ -Ions zu

$$\lambda_o, [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+ = 10,15 \, \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1} \pm 0,3 \, \% .$$

Aus der Longworth-Funktion wurden die Überföhrungszahlen für nicht gemessene Konzentrationen berechnet. Damit wurde die Abhängigkeit der Überföhrungszahl $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ -Komponente von der Wurzel der Konzentration graphisch dargestellt.

Durch Kombination mit den von D.F. Evans gemessenen Leitfähigkeiten konnte der Konzentrationsverlauf der Komponentenleitfähigkeiten der Tetraäthylammonium- und der Jodidkomponente bestimmt werden.

Aus den Einzelionenleitfähigkeiten errechnen sich die Radien der solvatisierten Ionen zu

$$r_{\text{S, korr}, [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+} = 3,9 \, \text{\AA}$$

$$r_{\text{S, korr}, \text{J}^-} = 4,1 \, \text{\AA} .$$

Daraus erhält man folgende Solvatationszahlen:

$$Z_{[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+} \approx 0$$

$$Z_{\text{J}^-} \approx 1,5$$

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- (1) D.A. MacInnes u. L.G. Longsworth: Chem.Rev.11, 171 (1932)
- (2) L.G. Longsworth: J.Am.Chem.Soc.57, 1185 (1935)
- (3) J.A. Davies, R.L. Kay u. A.R. Gordon: J.Chem.Phys.19, 749 (1951)
- (4) J.R. Graham u. A.R. Gordon: J.Am.Chem. Soc.79, 2350 (1957)
- (5) C.H. Springer, J.F. Coetzee u. R.L. Kay: J.Phys.Chem.73, 471 (1969)
- (6) R.L. Kay u. G.A. Vidulich: J.Phys.Chem.74, 2718 (1970)
- (7) R.L. Kay, K.S. Pribadi u. B. Watson: J.Phys.Chem.74, 2724 (1970)
- (8) G. Marx, W. Riedel u. J. Vehlowl: Ber.Bunsenges.Physik. Chem.73, 74 (1969)
- (9) G. Marx: Dissertation, TU Berlin (1963)
- (9a) G. Marx: Habilitation, FU Berlin (1968)
- (10) G. Marx, L. Fischer u. W. Schulze: Radiochim.Acta 2, 9 (1963)
- (11) H. Pahlke: Diplomarbeit, FU Berlin (1966)
- (12) W. Schulze, M. Hornig u. G. Marx: Z.Physik.Chem. (Frankfurt) 53, 107 (1967)
- (13) D. Hentschel: Diplomarbeit, FU Berlin (1968)
- (14) W. Riedel: Diplomarbeit, FU Berlin (1967)
- (15) H.U. Fushan: Diplomarbeit, FU Berlin (1969)
- (16) R. Müller: Diplomarbeit, FU Berlin (1970)
- (17) G. Marx u. D. Hentschel: Talanta 16, 1159 (1969)
- (18) P.H. Heckmann: Z. Physik 157, 139 (1959)
- (19) A. Flammersfeld: Naturwissenschaften 33, 280 (1946)
- (20) B. Prescott: Can.J.Phys.39, 221 (1961)
- (21) B. Marmier: Kernphysik I, Zürich (1965)
- (22) Fünfer-Neuert: Zählrohre und Szintillationszähler, Karlsruhe (1959)
- (23) W. Schött u. A. Flammersfeld: Z. Naturforsch. 21a, 1075 (1966)
- (24) M. Schuhmacher u. A. Flammersfeld: Z.Physik 178, 11 (1964)
- (25) W. Schött: Z.Physik 179, 428 (1964)
- (26) J.P. Czirr: Nucl.Instr.Methods 25, 106 (1964)

- (27) J. Vehlowl: Diplomarbeit, FU Berlin (1968)
- (28) L.G. Longworth: J.Am.Chem.Soc.54, 2741 (1932)
- (29) Handbook of Chemistry and Physics, 49.Aufl., Cleveland Ohio (1968)
- (30) G. Jones u. S.K. Talley: J.Am.Chem.Soc.55, 636 (1933)
- (31) D.A. Innes u. L.G. Longworth: Chem.Rev.11, 171 (1932)
- (32) P. Walden, H. Ulich u. G. Busch: Z.Physik.Chem.123, 429 (1926)
- (33) M. Spiro: J.Chem.Educ.33, 464 (1956)
- (34) R.A. Robinson u. R.H. Stokes: Electrolyte Solutions, London 1959
- (35) P. Debye u. E. Hückel: Physik Z.24, 185 (1923)
- (36) L. Onsager: Physik. Z.27, 388 (1926)
- (37) L.Pauling: Die Natur der chemischen Bindungen, Ithace, NY.(1960)
- (38) D.F.C. Morris: Structure and Bonding IV, Berlin (1968)
- (39) Landoldt-Bernstein: Tabellenwerk, Neue Serie, Gruppe III, Band 5, Berlin (1971)
- (40) A.A. Vernon u. R.E. Walck: J.Am.Chem.Soc.73, 5915 (1951)
- (41) J. Barthel: Angew.Chem.80, 253 (1968)
- (42) D.F. Evans, C. Zawoyski u. R.L. Kay: J.Phys.Chem.69, 3878 (1965)
- (43) D.F. Evans u. R.L. Kay: J.Phys.Chem.70, 366 (1966)
- (44) C.G. Swain u. D.F. Evans: J.Am.Chem.Soc.88, 383 (1966)
- (45) R.L. Kay, G.P. Cunningham u. D.F. Evans: Hydrogen-Bonded Solvent Systems, London (1968)
- (46) D.F. Evans u. P. Gardam: J.Phys.Chem.72, 3281 (1968)
- (47) D.F. Evans u. P. Gardam: J.Phys.Chem.73, 158 (1969)
- (48) J. Thomas u. D.F. Evans: J.Phys.Chem.74, 3812 (1970)
- (49) M.A. Matesich, J.A. Nadas u. D.F. Evans: J.Phys.Chem.74, 4568 (1970)
- (50) D.F. Evans, J.A. Nadas u. M.A. Matesich: J.Phys.Chem.75, 1708 (1971)
- (51) G. Marx: Habilitation, FU Berlin (1968)
- (52) W. Riedel: Dissertation, FU Berlin (1971)
- (53) W. Dannhauser u. L.W. Bahe: J.Chem.Phys.40, 3058 (1964)
- (54) G. Sutra: J.chim.phys.43, 279 (1946)

- (55) N.C. Dener u. C.H. Spink: J.Phys.Chem. 67, 1347 (1963)
- (56) B.E. Conway: Trans. Faraday Soc. 62, 2738 (1966)
- (57) E.C. Franklin u. H.P. Cady: J.Am.Chem.Soc. 26, 499 (1904)
- (58) H.P. Cady u. L.G. Longworth: J.Am.Chem.Soc. 51, 1656 (1929)
- (59) Küster-Thiel-Fischbeck: Logarithmische Rechentafeln, 84.-93. Aufl., Berlin (1962)
- (60) W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel u. G. Zundel: Nuklidkarte, 2. Aufl., Bad Godesberg (1965)
- (61) E. Baule: Die Mathematik des Ingenieurs, Band 2, Leipzig (1956)
- (62) J.B. Birks: Phys.Rev. 84, 364 (1951)
- (63) J.B. Birks: Scintillations Counters, London (1953)
- (64) J.B. Birks: Phys.Rev. 94, 1567 (1954)
- (65) W.F. Glendenin u. C.D. Coryell: AEG-Report, MDDC-19 (1946)
- (66) M. Spiro: Trans.Faraday Soc. 55, 1207 (1959)
- (67) M. Spiro: Trans.Faraday Soc. 61, 350 (1965)
- (68) M. Spiro: Trans.Faraday Soc. 61, 360 (1965)
- (69) M. Spiro in: Weissberger: Physical Methods, Band I, Teil II a, New York (1971)
- (70) H. Schneider in: Solute-Solvent Interactions, New York (1969)
- (71) A. Witthuhn: Privatmitteilung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. G. Marx meinen Dank für die Themenstellung, für die Betreuung der Arbeit sowie für die fördernden Diskussionen aussprechen.

Herrn Prof. Dr. W. Schulze gilt mein Dank für sein ständiges Interesse sowie für seine wertvollen Anregungen.

Herrn Dr. W. Riedel danke ich für die Überlassung geeichter Meßzellen zur optischen Grenzsichtverfolgung.

L e b e n s l a u f

- 23.7.41 geboren als Sohn des Willi Vehlow und seiner Ehefrau Elise, geb. Kramp, in Bütow/Pommern
- 1961 Abitur am Städtischen Helmholtz Gymnasium Bielefeld
Beginn des Chemiestudiums an der Freien Universität Berlin
- 1964 Vordiplomprüfung; Heirat
- 1966 Mündliche Diplomprüfung
Beginn der Diplomarbeit 'Die Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Einzelionenleitfähigkeit des Co^{2+} in stark verdünnten wäßrigen CoCl_2 -Lösungen aus Überführungsmessungen nach dem Radioisotopenverfahren und Messungen der Leitfähigkeit' in der Radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Schulze
- 1968 Beendigung der Diplomarbeit
Beginn der Dissertation am selben Ort unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Marx
- 1969 Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

Während des Studiums nahm ich an Lehrveranstaltungen folgender Dozenten teil: Behrendt, Broser, Dinghas, Engel, Fuchs, Funk, Grawert, Grottemeyer, Heberer, Honerjäger, Jahr, Kurreck, Lassen, Lindenberger, Manecke, Pachale, Riemschneider, P. W. Schenk, W. Schulze, Selberg, Stöhr, Vetter, Wiesenberger.

